

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



4

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 9/02, G02F 1/15		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/30134
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. August 1997 (21.08.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00498		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1997 (04.02.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 05 451.6 15. Februar 1996 (15.02.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15 b, D-51379 Leverkusen (DE). BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). HAARER, Dietrich [DE/DE]; Hangweg 30, D-95448 Bayreuth (DE). SIMMERER, Jürgen [DE/DE]; Koldestrasse 8, D-91052 Erlangen (DE). SCHALLER, Jochen [DE/DE]; Marienstrasse 29, D-95126 Schwarzenbach (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: ELECTROCHROMIC SYSTEM			
(54) Bezeichnung: ELEKTROCHROMES SYSTEM			
(57) Abstract			
The electrochromic system proposed includes at least one reducible substance OX ₂ and at least one oxidizable substance RED ₁ cross-linked to each other by a bridging unit. The system is suitable for use in electrochromic devices.			
(57) Zusammenfassung			
Das neue elektrochrome System enthält mindestens eine reduzierbare und mindestens eine oxidierbare Substanz OX ₂ bzw. RED ₁ , die durch ein Brückenglied miteinander verknüpft sind und eignet sich hervorragend zur Anwendung in einer elektrochromen Vorrichtung.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

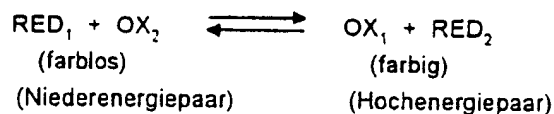
Elektrochromes System

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochromes System, eine elektrochrome Flüssigkeit enthaltend dieses elektrochrome System, eine elektrochrome Vorrichtung sowie neue elektrochrome Substanzen und Verfahren zu deren Herstellung.

Elektrochrome Vorrichtungen, die ein elektrochromes System enthalten, sind bereits bekannt.

Solche Vorrichtungen enthalten als elektrochromes System üblicherweise Paare von Redoxsubstanzen, die in einem inerten Lösungsmittel gelöst sind. Zusätzlich können Leitsalze, Lichtstabilisatoren und Substanzen, die die Viskosität beeinflussen, enthalten sein.

Als Paar von Redoxsubstanzen wird je eine reduzierbare und eine oxidierbare Substanz verwendet. Beide sind farblos oder nur schwach gefärbt. Unter Einfluß einer elektrischen Spannung wird die eine Substanz reduziert, die andere oxidiert, wobei wenigstens eine farbig wird. Nach Abschalten der Spannung bilden sich die beiden ursprünglichen Redoxsubstanzen wieder zurück, wobei Entfärbung bzw. Farbaufhellung auftritt.



Aus US-4.902.108 ist bekannt, daß solche Paare von Redoxsubstanzen geeignet sind, bei denen die reduzierbare Substanz wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzt.

Elektrochrome Vorrichtungen können auf vielfältige Weise Anwendung finden. So können sie z.B. als Automobilrückspiegel ausgebildet sein, der bei Nachtfahrt durch Anlegen einer Spannung abgedunkelt werden kann und somit das Blenden durch Scheinwerfer fremder Fahrzeuge verhindert wird (vgl. z.B. US-3.280.701, US-4.902.108, EP-A-0.435.689). Weiterhin können solche Vorrichtungen auch in Fensterscheiben oder Autosonnendächern eingesetzt werden, wo sie nach Anlegen einer Spannung das Sonnenlicht abdunkeln. Letztlich kann mit solchen Vorrichtun-

gen auch eine Matrixanzeige aufgebaut werden zur bildlichen Darstellung von Informationen wie Buchstaben, Zahlen und Zeichen.

Elektrochrome Vorrichtungen bestehen normalerweise aus einem Paar Glas- oder Kunststoffscheiben, von denen im Falle eines Autospiegels eine verspiegelt ist.
5 Eine Seite dieser Scheiben ist mit einer lichtdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schicht, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), beschichtet. Aus diesen Scheiben wird nun eine Zelle aufgebaut, indem sie mit ihrer einander zugewandten elektrisch leitfähig beschichteten Seite mit einem ringförmigen oder rechteckigen Dichtungsring verbunden, vorzugsweise verklebt werden. Der Dichtungsring stellt einen gleichmäßi-
10 gen Abstand zwischen den Scheiben her, beispielsweise 0,1 bis 0,5 mm. In diese Zelle wird nun über eine Öffnung eine elektrochrome Lösung eingefüllt und die Zelle dicht verschlossen. Über die ITO-Schicht lassen sich die beiden Scheiben getrennt kontaktieren.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten elektrochromen Systemen sind
15 solche Paare von Redoxsubstanzen enthalten, die nach Reduktion bzw. Oxidation farbige Radikale, Kationradikale oder Anionradikale bilden, die chemisch reaktiv sind. Wie beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) bekannt ist, können solche Radikal(ionen) empfindlich gegenüber Elektrophilen oder Nukleophilen oder auch Radikalen sein. Es muß deshalb zum Erreichen einer
20 hohen Stabilität einer elektrochromen Vorrichtung, die ein solches elektrochromes System enthält, das mehrere tausend Schaltcyclen überstehen soll, dafür gesorgt werden, daß das verwendete Lösungsmittel absolut frei von Elektrophilen, z.B. Protonen, Nukleophilen und Sauerstoff ist. Weiterhin muß dafür gesorgt werden, daß sich solche reaktiven Spezies nicht durch elektrochemische Prozesse an den
25 Elektroden während des Betriebs der elektrochromen Vorrichtung bilden.

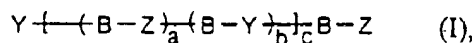
Die gemäß obiger Reaktionsgleichung formulierte Rückreaktion zu RED_1 und OX_2 erfolgt auch während des Betriebs der elektrochromen Vorrichtung kontinuierlich abseits der Elektroden innerhalb des Lösungsvolumens. Wegen der beschriebenen Gefahren von Abbaureaktionen der Radikal-(ionen) durch Elektrophile, Nukleophi-
30 le oder Radikale ist es für die Langzeitstabilität des Displays wichtig, daß die Rückreaktion gemäß obiger Reaktionsgleichung möglichst rasch und ohne Nebenreaktionen erfolgen kann.

Es wurde gefunden, daß durch eine Kopplung von RED₁ und OX₂ über eine kovalente chemische Bindung die Elektronenübertragung erleichtert wird und somit die Rückreaktion gemäß obiger Reaktionsgleichung beschleunigt und Nebenreaktionen vermieden werden können.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein elektrochromes System, enthaltend mindestens eine oxidierbare Substanz RED₁, die durch Elektronenabgabe an einer Anode und mindestens eine reduzierbare Substanz OX₂, die durch Elektronenaufnahme an einer Kathode, jeweils unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer schwach gefärbten oder farblosen Form in eine gefärbte Form OX₁ bzw. RED₂ übergeht, wobei nach Ladungsausgleich jeweils
10 die schwach gefärbte bzw. farblose Form zurückgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der enthaltenen Substanzen RED₁ und OX₂ über eine Brücke kovalent miteinander verknüpft sind.

- Die Reduktions- und Oxidationsprozesse in dem erfindungsgemäßen elektrochromen System erfolgen im allgemeinen durch Elektronenaufnahme bzw. -abgabe an
15 einer Kathode bzw. Anode, wobei zwischen den Elektroden vorzugsweise eine Potentialdifferenz von 0,3 bis 3 V herrscht. Nach Abschalten des elektrischen Potentials erfolgt im allgemeinen spontan ein Ladungsausgleich zwischen den Substanzen RED₂ und OX₁, wobei eine Entfärbung bzw. Farbaufhellung eintritt. Ein
20 solcher Ladungsausgleich erfolgt auch bereits während des Stromflusses im Innern des Elektrolytvolumens.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält bevorzugt mindestens eine elektrochrome Substanz der Formel (I)



- 25 worin

Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX₂ oder RED₁ stehen, wobei aber mindestens ein Y für OX₂ und mindestens ein Z für RED₁ steht,

wobei

OX_2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

RED_1 für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

5 B für ein Brückenglied steht,

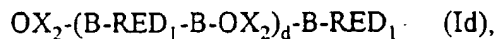
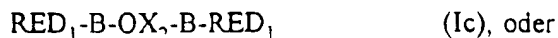
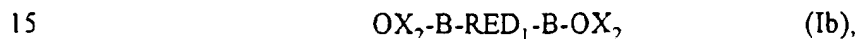
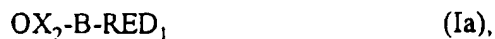
c für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht, und

a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 0 bis 3 stehen.

10 Bevorzugt enthält das elektrochrome System mindestens eine elektrochrome Substanz der Formel (I), worin

Y für OX_2 und Z für RED_1 steht und Y und Z in ihrer Reihenfolge alternieren.

Insbesondere bevorzugt enthält das erfindungsgemäße elektrochrome System mindestens eine elektrochrome Substanz der Formeln



worin

OX_2 , RED_1 und B die oben angegebene Bedeutung haben, und

20 d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

Ganz besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße elektrochrome System mindestens eine elektrochrome Substanz der Formeln (Ia)-(Id),

worin

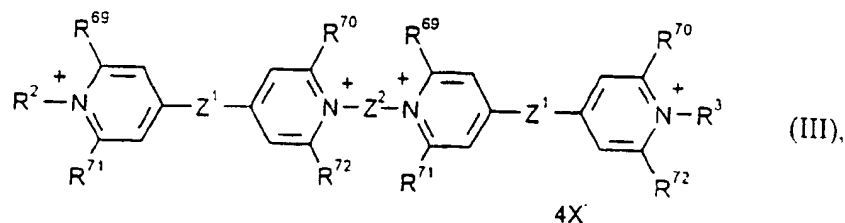
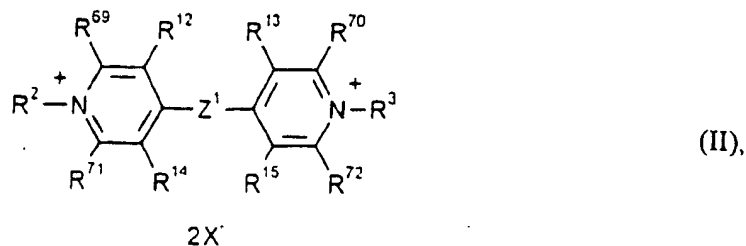
5 OX_2 für den Rest einer kathodisch reduzierbaren Substanz steht, die im cyclischen Voltammogramm, aufgenommen in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur, wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen zeigt, wobei die erste dieser Reduktionswellen zu einer Zunahme der Ex-

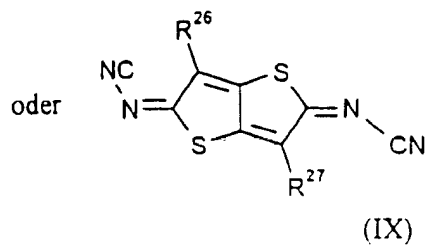
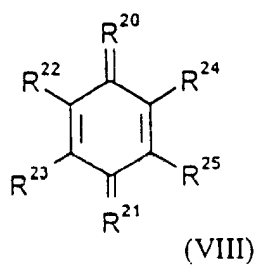
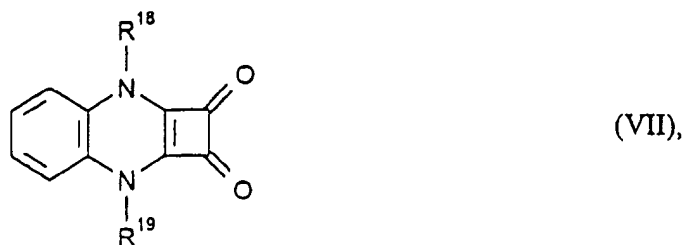
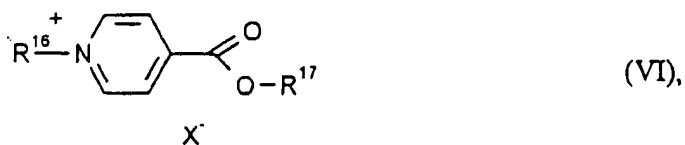
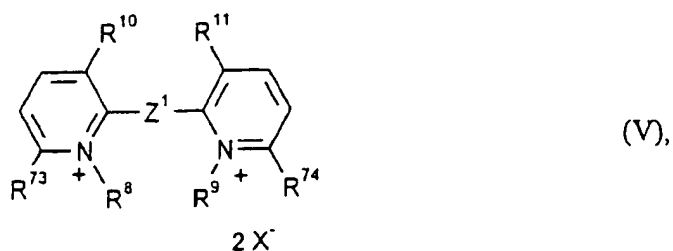
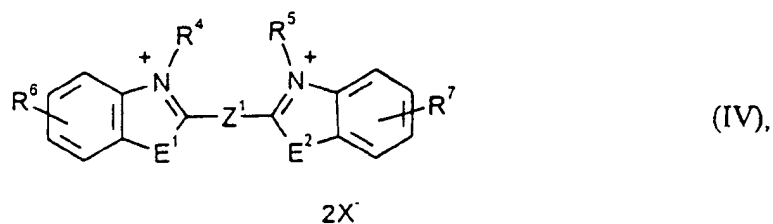
10 RED_1 für den Rest der anodisch reversibel oxidierbaren Substanz steht, die im cyclischen Voltammogramm, aufgenommen in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur, wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen zeigt, wobei die erste dieser Oxidationswellen zu einer Zunahme der Extinktion bei wenigstens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums führt, und

B für ein Brückenglied steht.

15 Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes elektrochromes System, welches mindestens eine Substanz der Formel (Ia)-(Id) enthält, worin

OX_2 für einen Rest der Formeln





steht, wobei

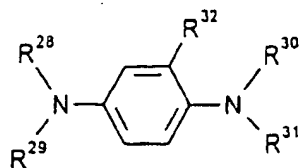
R^2 bis R^5 , R^8 , R^9 , R^{16} bis R^{19} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten oder

- R^4 und R^5 oder R^8 und R^9 gemeinsam eine $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH)_3-$ Brücke bilden,
- R^6 , R^7 und R^{22} bis R^{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1- bis C_4 -Alkyl, C_1- bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder C_1- bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder
- 5 R^{22} und R^{23} und/oder R^{24} und R^{25} eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,
- R^{10} und R^{11} ; R^{12} und R^{13} ; R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-CH=CH-$ Brücke bedeuten,
- R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander O, N-CN, $C(CN)_2$ oder N- C_6- bis C_{10} -Aryl bedeuten,
- 10 R^{26} Wasserstoff, C_1- bis C_4 -Alkyl, C_1- bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C_1- bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6- bis C_{10} -Aryl bedeutet,
- R^{69} bis R^{74} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl bedeuten, oder R^{69} , R^{12} und/oder R^{70} ; R^{13} eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,
- E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S, NR^1 oder $C(CH_3)_2$ bedeuten oder
- 15 E^1 und E^2 gemeinsam eine $-N-(CH_2)_2-N-$ Brücke bilden,
- R^1 C_1- bis C_{18} -Alkyl, C_2- bis C_{12} -Alkenyl, C_4- bis C_7 -Cycloalkyl, C_7- bis C_{15} -Aralkyl, C_6- bis C_{10} -Aryl bedeutet,
- Z^1 eine direkte Bindung, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-C(CN)=CH-$, $-CCl=CCl-$, $-C(OH)=CH-$, $-CCl=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-N=CH-$, $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)-$ oder $-CCl=N-N=CCl-$ bedeutet,
- 20 Z^2 $-(CH_2)_r-$ oder $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ bedeutet,
- r eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,
- X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes Anion bedeutet,

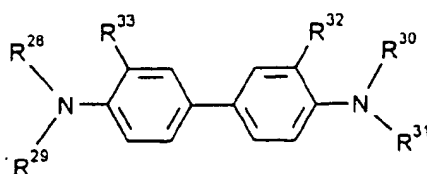
wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R^2 - R^{19} , R^{22} - R^{27} oder im Falle, daß E^1 oder E^2 für NR^1 steht über R^1 erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

RED_1 für einen der folgenden Reste

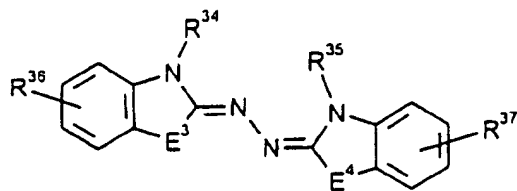
5



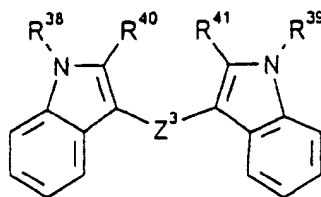
(X),



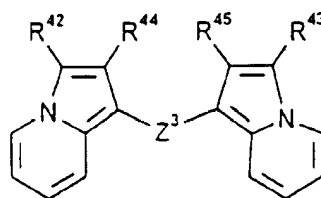
(XI),



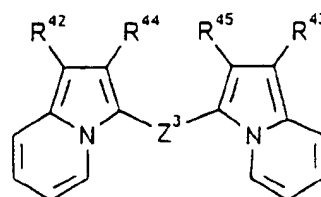
(XII),



(XIII),

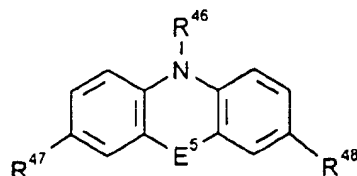


(XIV),

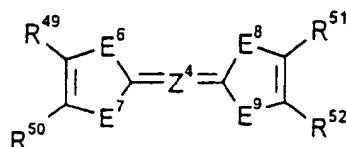


(XV),

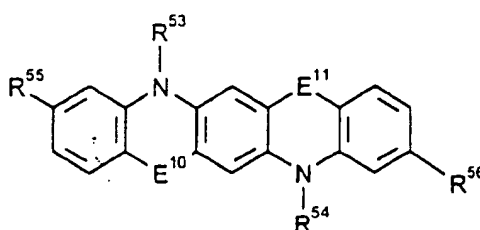
10



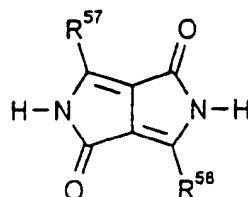
(XVI),



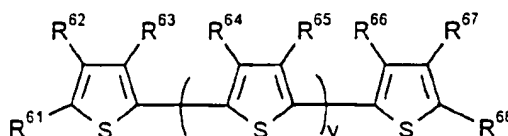
(XVII),



(XVIII),



(XIX),



(XX),

5

steht, worin

R^{28} bis R^{31} , R^{34} , R^{35} , R^{38} , R^{39} , R^{46} , R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, und R^{46} , R^{53} und R^{54} zusätzlich Wasserstoff bedeuten,

10

R^{32} , R^{33} , R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} , R^{42} bis R^{45} , R^{47} , R^{48} , R^{49} bis R^{52} und R^{55} bis R^{57} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl

bedeuten und R^{57} und R^{58} zusätzlich einen gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R^{48} zusätzlich $NR^{75}R^{76}$ bedeutet,

5 R^{49} und R^{50} und/oder R^{51} und R^{52} eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,

Z^3 eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N-$ Brücke bedeutet,

$=Z^4=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ -Brücke bedeutet,

E^3 bis E^5 , E^{10} und E^{11} unabhängig voneinander O, S, NR^{59} oder $C(CH_3)_2$ bedeuten und E^5 zusätzlich C = O oder SO_2 bedeutet, oder

10 E^3 und E^4 unabhängig voneinander $-CH=CH-$ bedeuten,

E^6 bis E^9 unabhängig voneinander S, Se oder NR^{59} bedeuten,

R^{59} , R^{75} und R^{76} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und R^{73} zusätzlich Wasserstoff bedeutet, oder

15 R^{73} und R^{74} in der Bedeutung von $NR^{73}R^{74}$ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann,

20 R^{61} bis R^{68} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Cyano, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, oder

R^{61} , R^{62} und R^{67} , R^{68} unabhängig voneinander gemeinsam eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,

v eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 bedeutet,

wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R^{28} - R^{58} , R^{61} , R^{62} , R^{67} , R^{68} oder im Falle, daß einer der Reste E^3 - E^{11} für NR^{59} steht über R^{59} erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen, und

5 B für ein Brückenglied der Formeln $-(CH_2)_n-$ oder $-[Y^1_s(CH_2)_m-Y^2]_o-(CH_2)_p-Y^3_q-$ steht, welche jeweils gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sind,

Y^1 bis Y^3 unabhängig voneinander für O, S, NR^{60} , COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen,

10 R^{60} C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_6 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

15 Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes elektrochromes System, welches mindestens eine Substanz der Formel (Ia)-(Id) enthält,

worin

OX_2 für einen Rest der Formeln (II), (III), (IV) oder (V) steht,

wobei

20 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl stehen,

5 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder, falls Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, jeweils gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-CH=CH-$ Brücke stehen,

oder

R^4 , R^5 und R^8 , R^9 unabhängig voneinander paarweise gemeinsam für $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-$ Brücke stehen, falls Z^1 eine direkte Bindung bedeutet,

10 R^{69} bis R^{74} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,

E^1 und E^2 gleich sind und für O, S, NR^1 oder $C(CH_3)_2$ stehen oder gemeinsam eine $-N-(CH_2)_2-N$ -Brücke bilden,

R^1 für C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_4 -Alkenyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl steht,

15 Z^1 für eine direkte Bindung, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-C(CN)=CH-$, $-C\equiv C-$ oder $-CH=N-N=CH-$ steht,

Z^2 für $-(CH)_r-$ oder $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ steht,

r für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht,

X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht,

20 wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R^2 - R^{11} oder im Falle, daß E^1 oder E^2 für NR^1 steht über R^1 erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

RED_1 für einen Rest der Formeln (X), (XI), (XII), (XIII), (XVI), (XVII), (XVIII) oder (XX) steht,

25 wobei

R^{28} bis R^{31} , R^{34} , R^{35} , R^{38} , R^{39} , R^{46} , R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aryl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und

R^{46} , R^{53} und R^{54} zusätzlich Wasserstoff bedeuten,

- 5 R^{32} , R^{33} , R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} , R^{47} bis R^{52} , R^{55} und R^{56} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten und

R^{57} und R^{58} zusätzlich 2- oder 4-Pyridyl bedeuten und

R^{48} zusätzlich $NR^{75}R^{76}$ bedeutet,

- 10 Z^3 eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N-$ Brücke bedeutet,

$=Z^4=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ Brücke bedeutet,

E^3 bis E^5 , E^{10} und E^{11} unabhängig voneinander O, S, NR^{59} oder $C(CH_3)_2$ bedeuten, E^3 und E^4 aber die gleiche Bedeutung haben,

E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und S, Se oder NR^{59} bedeuten und

- 15 E^5 zusätzlich $C = O$ bedeutet,

E^6 für NR^{59} steht, wobei R^{59} eine direkte Bindung zur Brücke B bedeutet und

E^7 bis E^9 die oben angegebene Bedeutung besitzen, aber untereinander nicht gleich sein müssen,

- 20 R^{59} , R^{75} und R^{76} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aryl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, und R^{73} zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

R^{73} und R^{74} in der Bedeutung $NR^{73}R^{74}$ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten,

R^{61} , R^{62} und R^{67} , R^{68} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl oder paarweise gemeinsam für eine $-(CH_2)_3$ - oder $-(CH_2)_4$ -Brücke stehen,

R^{63} bis R^{66} für Wasserstoff stehen und

5 v für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R^{28} - R^{41} , R^{46} - R^{56} , R^{61} , R^{62} , R^{67} , R^{68} oder im Falle, daß einer der Reste E^3 - E^{11} für NR^{59} steht, über R^{59} erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

10 B für ein Brückenglied der Formeln $-(CH_2)_n$ -, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_p$ -,
 $-(CH)_m-NR^{60}-(CH_2)_p$ -, $-(CH_2)_m-C_6H_4-(CH_2)_p$ -, $-[O-(CH_2)_p]_o-O$ -,
 $-[NR^{60}-(CH_2)_p]_o-NR^{60}$ -, $-[C_6H_4-(CH_2)_p]_o-C_6H_4$ -,
 $-(CH_2)_m-OCO-C_6H_4-COO-(CH_2)_p$ -, $-(CH_2)_m-NHCO-C_6H_4-CONH-(CH_2)_p$ -,
 $-(CH_2)_m-NHCONH-C_6H_4-NHCONH-(CH_2)_p$ -,
 $-(CH_2)_m-OCO-(CH_2)_t-COO-(CH_2)_t$ -, $-(CH_2)_m-NHCO-(CH_2)_t-CONH-(CH_2)_p$ -,
15 $-(CH_2)_m-NHCONH-(CH_2)_t-NHCONH-(CH_2)_p$ - steht,

R^{60} für Methyl, Ethyl, Benzyl oder Phenyl steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

m und p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen,

o für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht und

20 t für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht.

Insbesondere bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes elektrochromes System, welches mindestens eine Substanz der Formel (Ia)-(Id) enthält,

worin

OX_2 für einen Rest der Formeln (II), (IV) oder (V) steht,

worin

R^2 , R^4 und R^8 für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

5 R^3 , R^5 und R^9 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder im Falle der Formeln Ic oder Id ebenfalls für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

R^6 und R^7 gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl stehen,

10 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder, falls Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, jeweils paarweise zusammen für eine -CH=CH-Brücke stehen,

R^{69} bis R^{72} gleich sind und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten,

R^{73} und R^{74} Wasserstoff bedeuten,

E^1 und E^2 gleich sind und für O oder S stehen,

15 Z^1 für eine direkte Bindung oder -CH=CH- steht,

X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht,

RED_1 für einen Rest der Formeln (X), (XII), (XIII), (XVI) oder (XVII) steht,

R^{28} , R^{34} , R^{38} , R^{46} und R^{49} für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

20 R^{29} bis R^{31} , R^{35} und R^{39} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder im Falle der Formeln Ib oder Id R^{30} , R^{35} und R^{39} ebenfalls für die direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

R^{32} , R^{47} und R^{48} für Wasserstoff stehen,

R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} und R^{50} bis R^{52} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyan, Methoxycarbonyl oder Phenyl stehen, oder im Falle der Formeln Ib oder Id R^{51} ebenfalls für eine direkte Bindung zum Brückenglied B steht,

5 Z^3 für eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N-$ Brücke steht,

$=Z^4=$ für eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ -Brücke steht,

E^3 bis E^5 unabhängig voneinander für O, S oder NR^{59} stehen, E^3 und E^4 aber die gleiche Bedeutung haben,

E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und für S, Se oder NR^{59} stehen,

10 R^{59} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl oder Phenyl steht, oder im Falle der Formel XVI in Ib oder Id ebenfalls für eine direkte Bindung zum Brückenglied B steht,

B für ein Brückenglied der Formeln $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NR^{60}-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_m-C_6H_4-(CH_2)_p-$,
 15 $-O-(CH_2)_p-O-$, $-NR^{60}-(CH_2)_p-NR^{60}-$,
 $-(CH_2)_m-OCO-C_6H_4-COO-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_m-NHCO-C_6H_4-CONH-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NHCONH-C_6H_4-NHCONH-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-OCO-(CH_2)_t-COO-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_m-NHCO-(CH_2)_t-CONH-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NHCONH-(CH_2)_t-NHCONH-(CH_2)_p-$ steht,

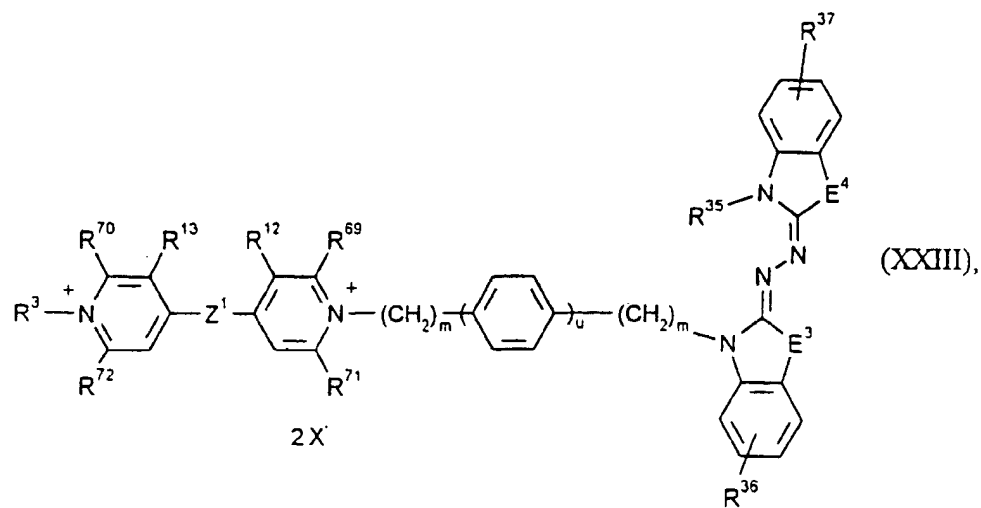
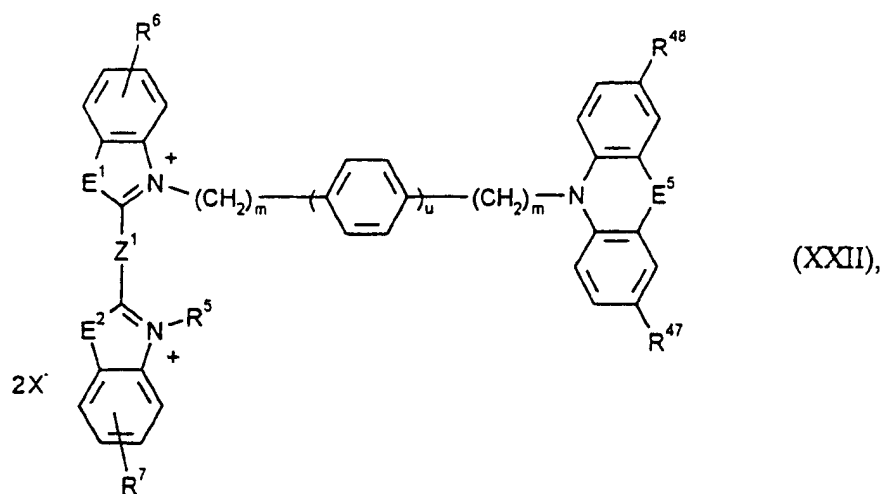
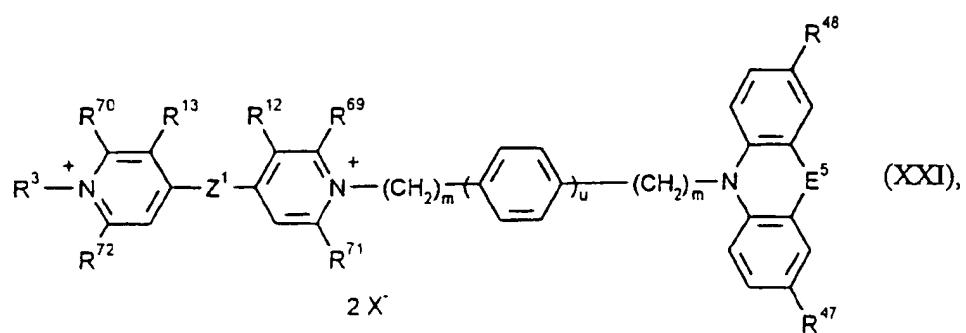
20 R^{60} für Methyl steht,

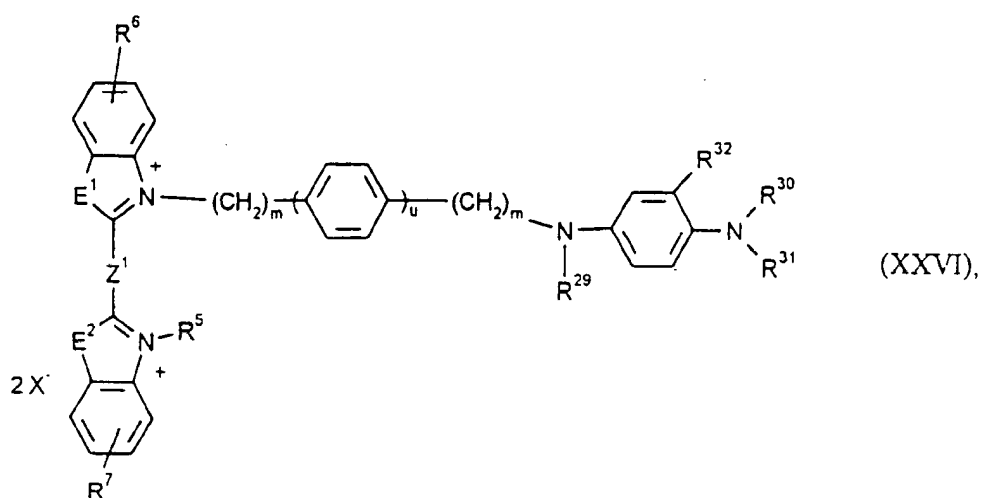
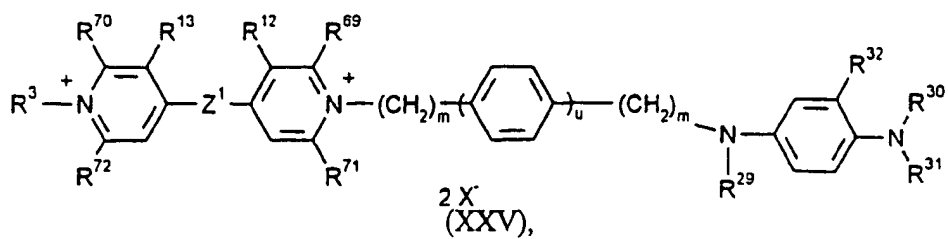
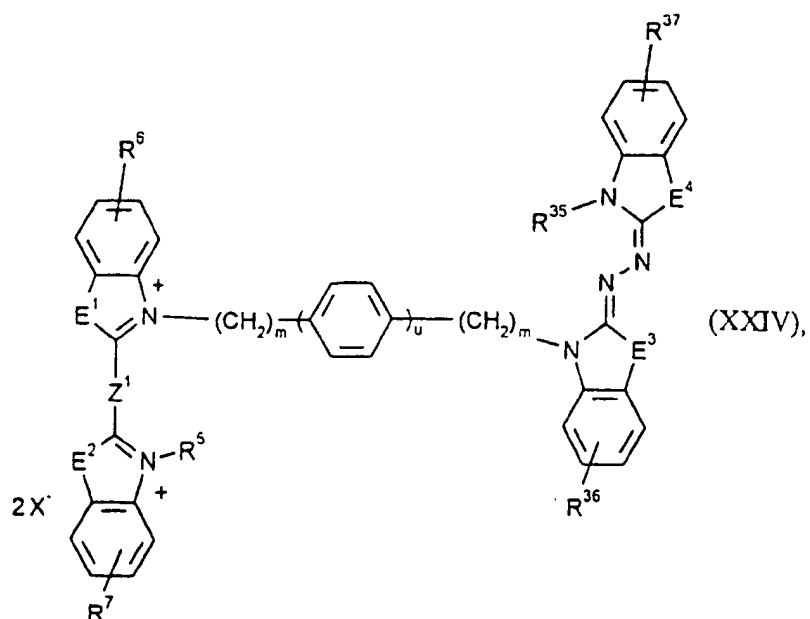
n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

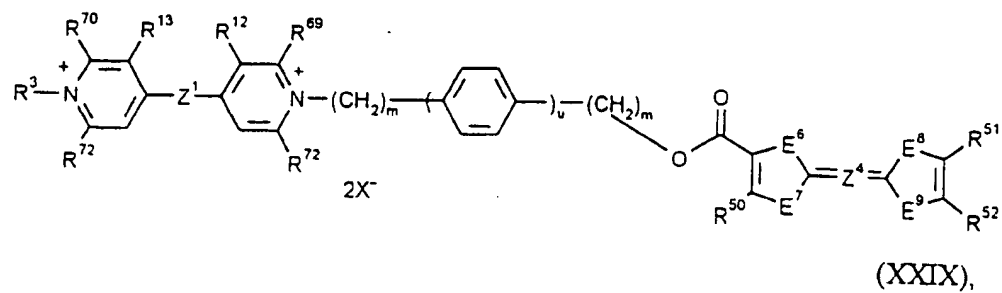
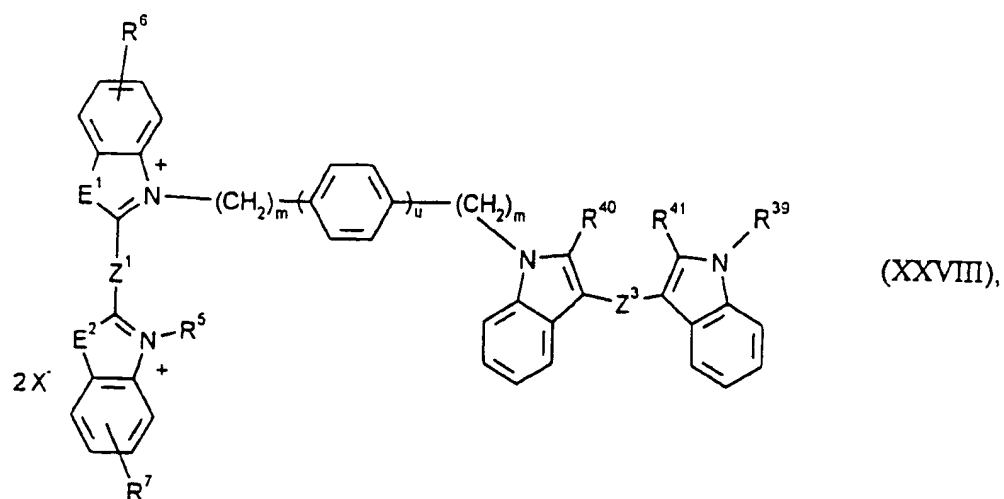
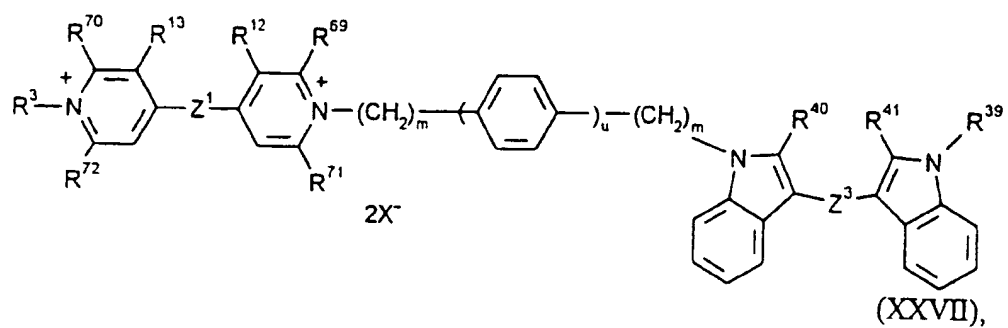
m und p gleich sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 2 stehen und

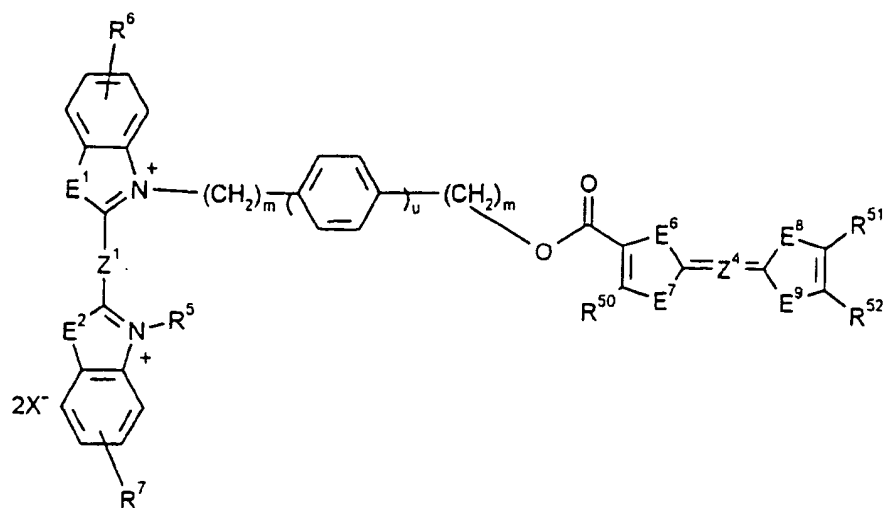
t für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht.

25 Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes elektrochromes System, welches mindestens eine Substanz der Formel (Ia) entsprechend einer der Formeln



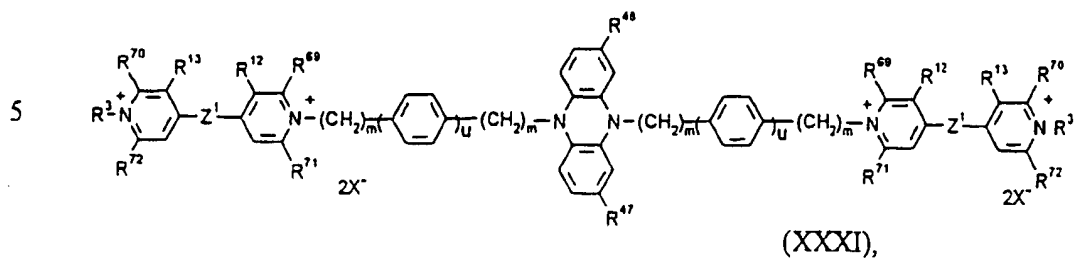




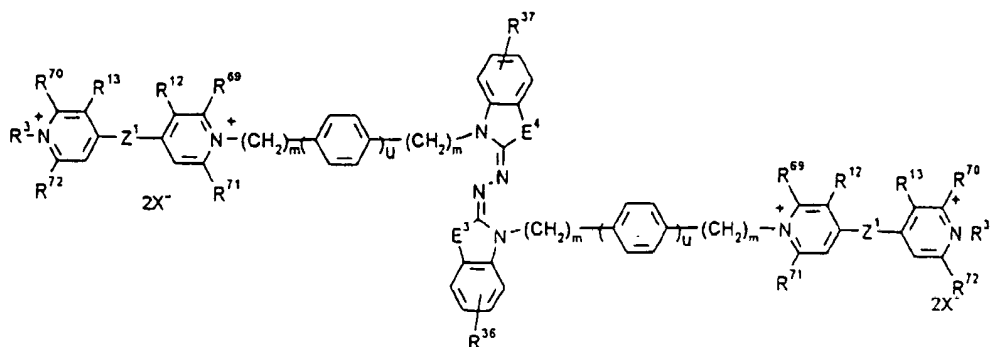


(XXX)

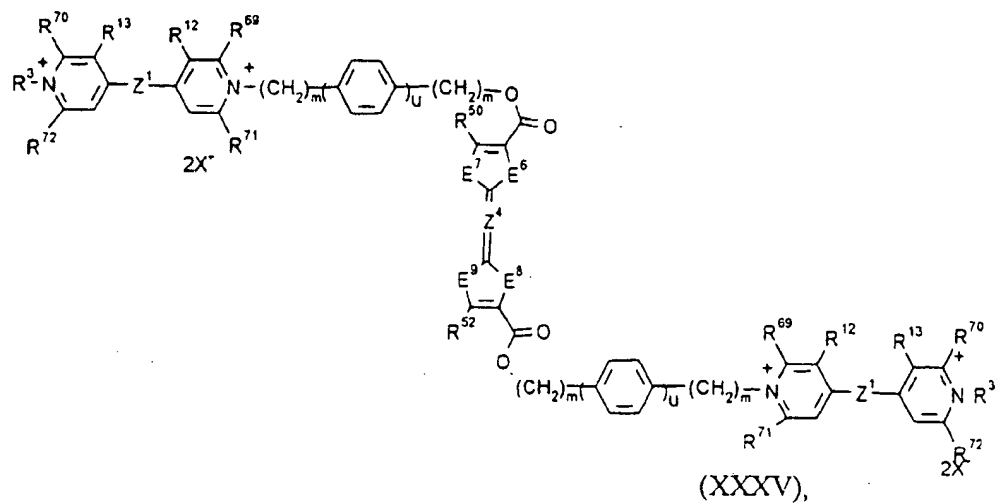
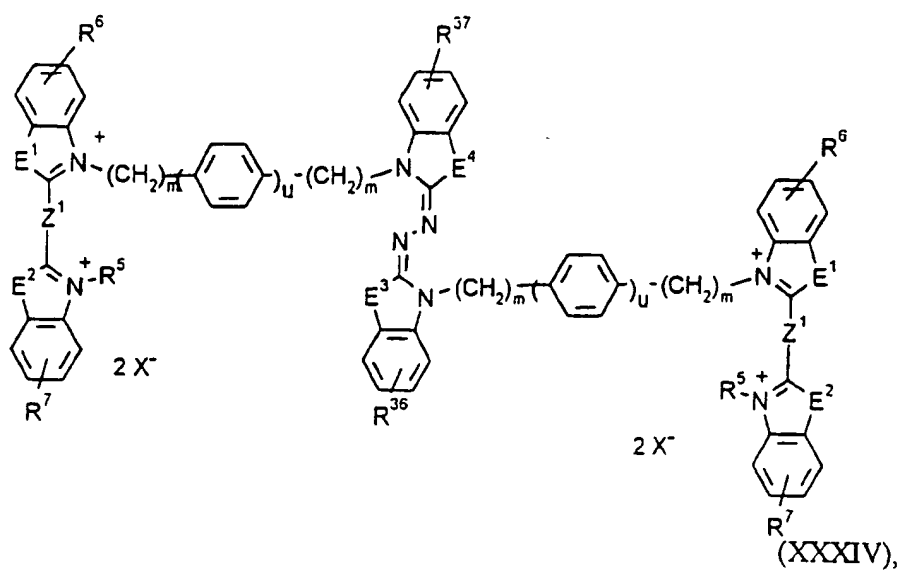
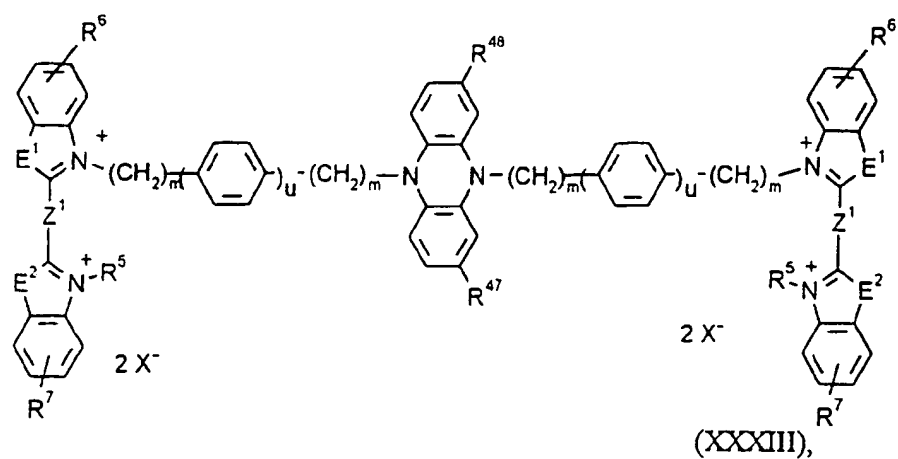
enthält, oder mindestens eine Substanz der Formel (Ib) entsprechend einer der Formeln

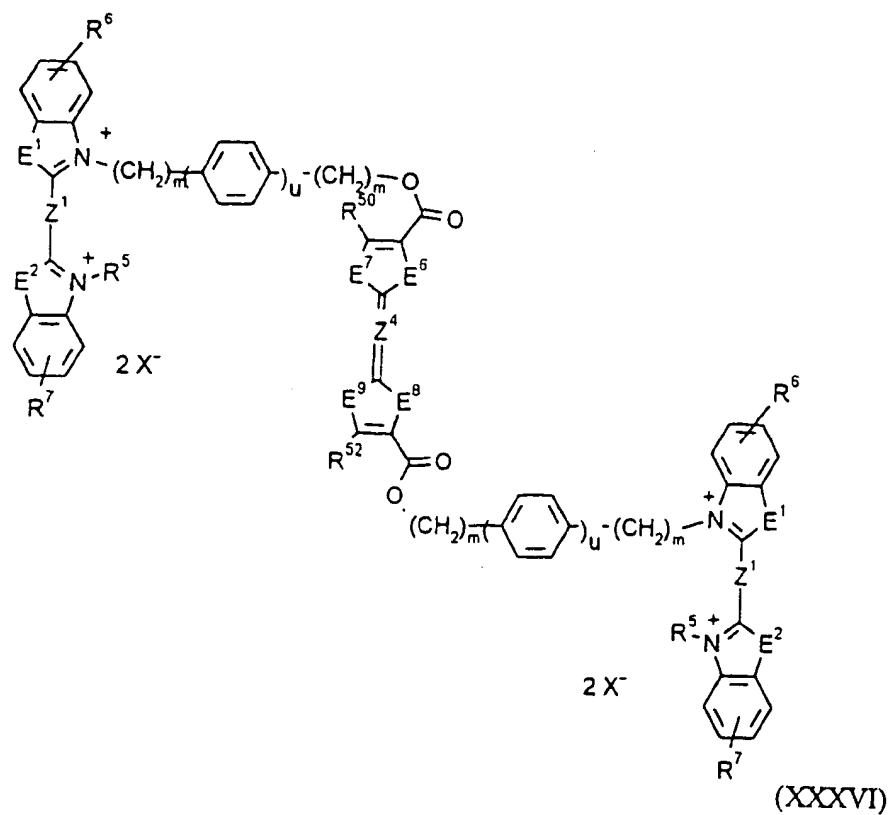


(XXXI),

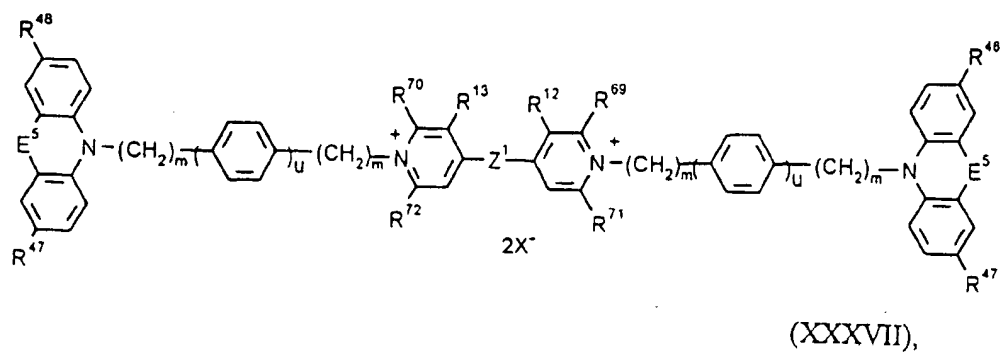


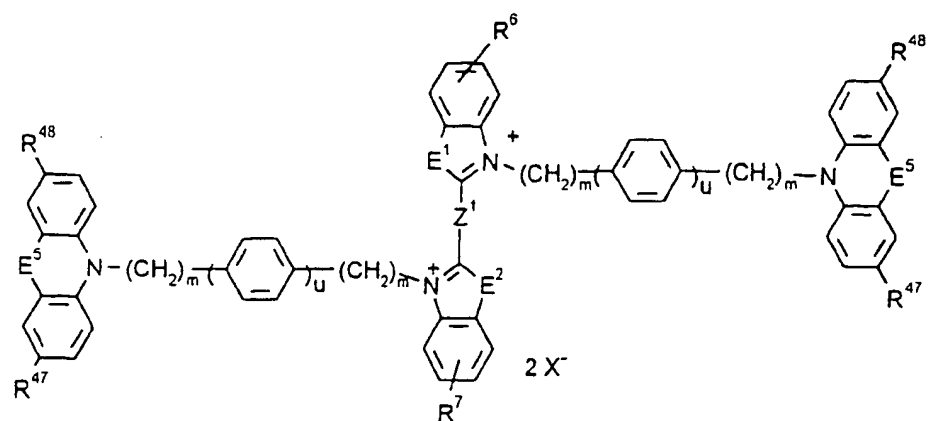
(XXXII),



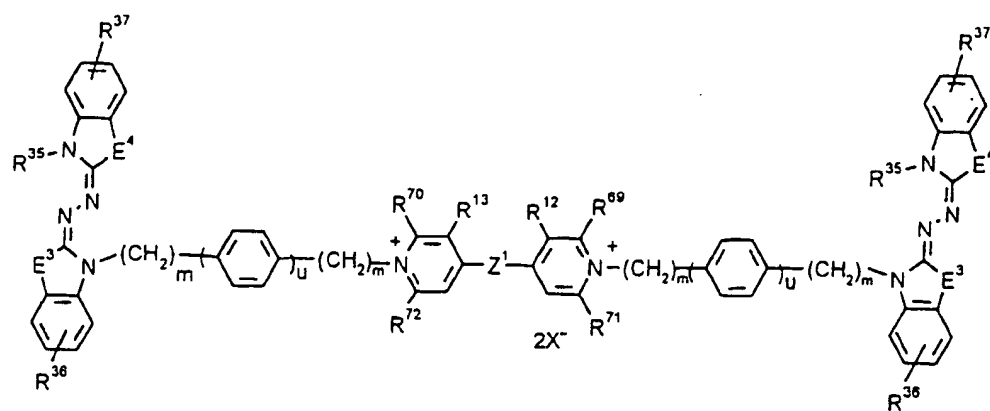


oder mindestens eine Substanz der Formel (Ic) entsprechend einer der Formeln

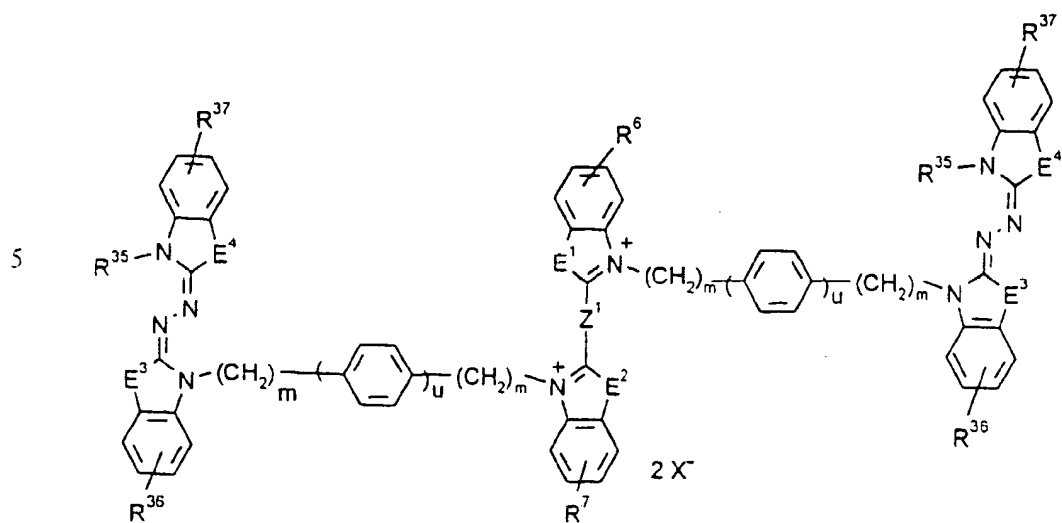




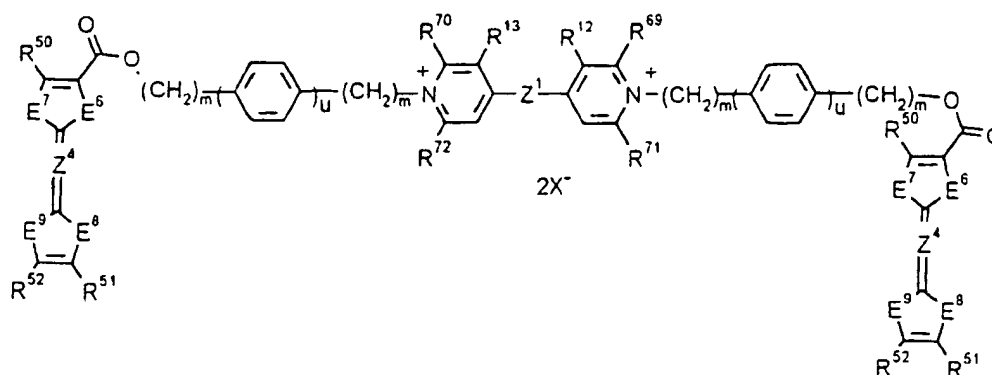
(XXXVIII),



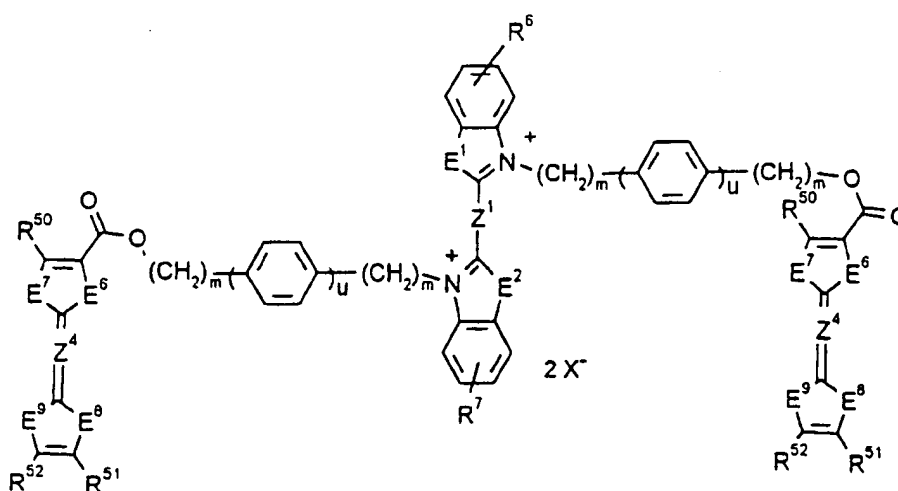
(XXXIX),



(XL),



(XLI),



(XLII),

5 worin

R^3 , R^5 , R^{35} und R^{39} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen,

R^6 , R^7 und R^{36} , R^{37} paarweise gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl stehen,

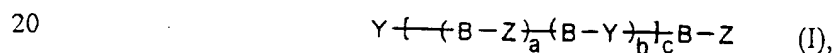
10 R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder, wenn Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, gemeinsam für eine $CH=CH$ -Brücke stehen,

R^{69} bis R^{72} gleich sind und für Wasserstoff oder Methyl stehen,

E^1 und R^2 gleich sind und für O oder S stehen,

- Z^1 für eine direkte Bindung oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ steht,
- R^{32} , R^{47} und R^{48} für Wasserstoff stehen,
- E^3 bis E^5 unabhängig voneinander für O, S oder NR^{59} stehen, wobei E^3 und E^4 aber gleich sind,
- 5 R^{29} bis R^{31} und R^{59} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen, wobei R^{29} bis R^{31} vorzugsweise gleich sind,
- R^{40} und R^{41} gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl stehen.
- 10 Z^3 für eine direkte Bindung, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$ steht,
- R^{50} bis R^{52} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl stehen, vorzugsweise jedoch gleich sind,
- E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und für S, Se oder NR^{59} stehen,
- 15 Z^4 für eine direkte Doppelbindung, eine $=\text{CH}-\text{CH}=$ oder $=\text{N}-\text{N}=-$ Brücke steht,
- m für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,
- u für 0 oder 1 steht und
- X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht.

Elektrochrome Substanzen der Formel (I)



worin

Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX_2 oder RED_1 stehen, wobei aber mindestens ein Y für OX_2 und mindestens ein Z für RED_1 steht,

wobei

5 OX_2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

RED_1 für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht, aber nicht für einen Rest der Formel (XX),

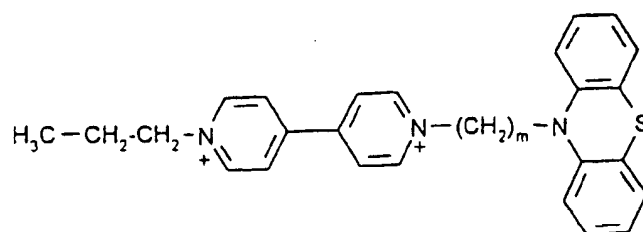
10 B für ein Brückenglied steht,

c für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht, und

a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 0-3, stehen,

mit Ausnahme von Verbindungen der Formel

15



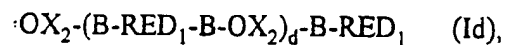
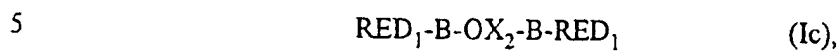
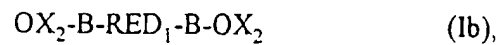
worin

m für eine ganze Zahl von 2 bis 16 steht, und

X⁻ die oben angegebene Bedeutung hat,

sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Von den elektrochromen Substanzen der Formel (I) sind diejenigen bevorzugt, welche den Formeln (Ia) bis (Id)

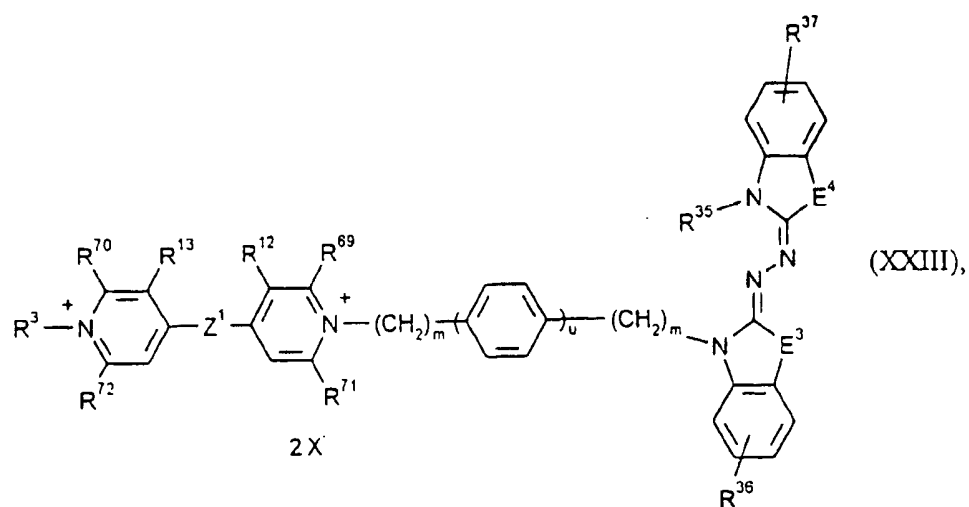
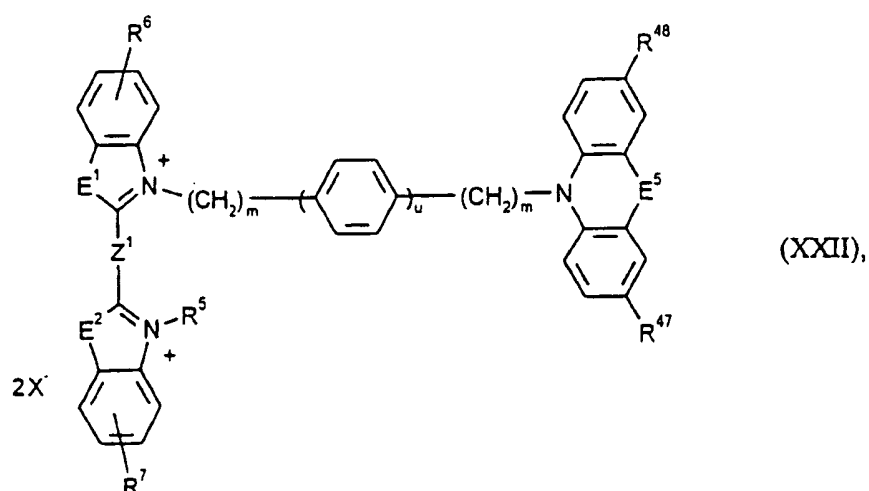
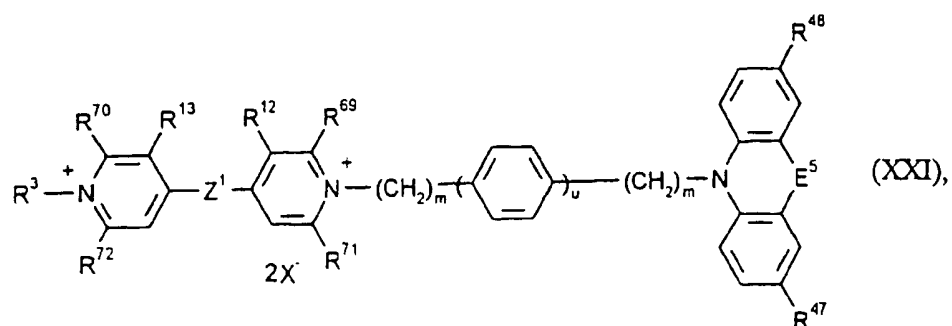


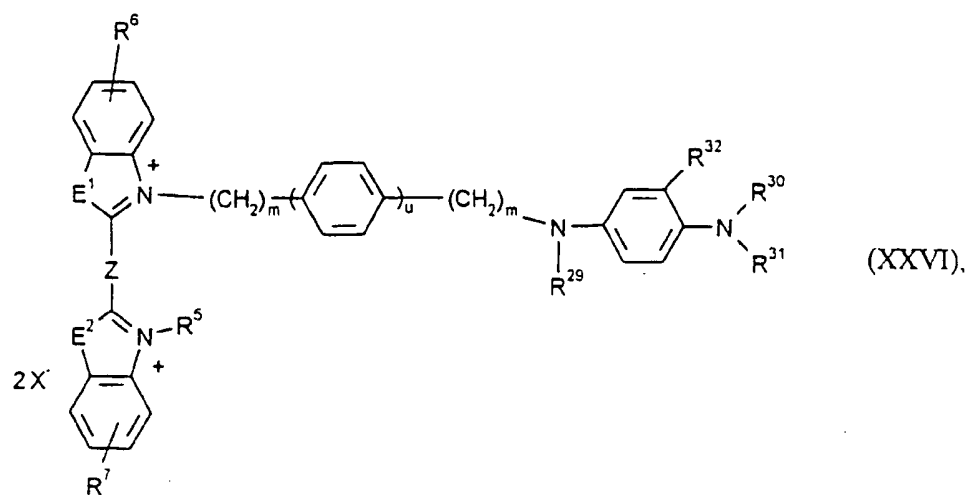
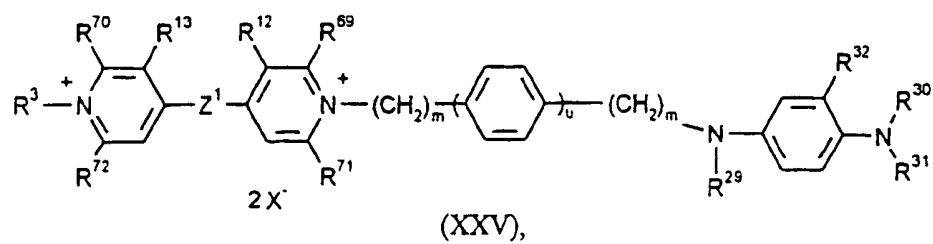
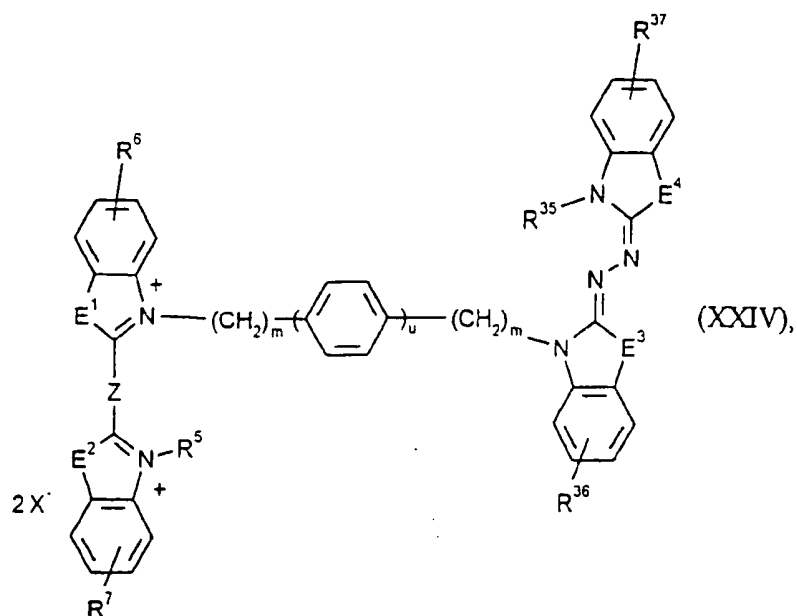
worin OX_2 , RED_1 und B die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen haben und

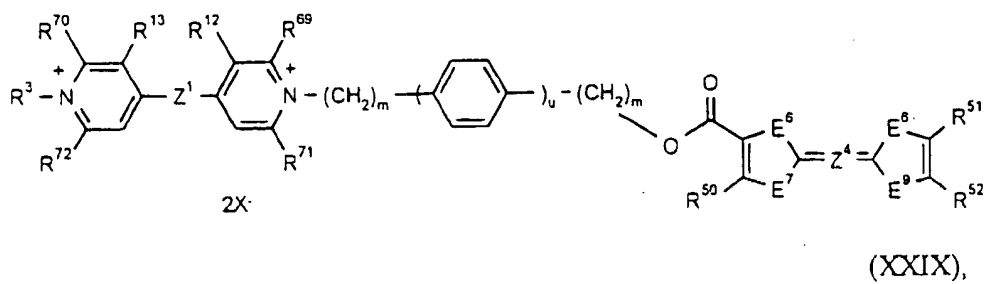
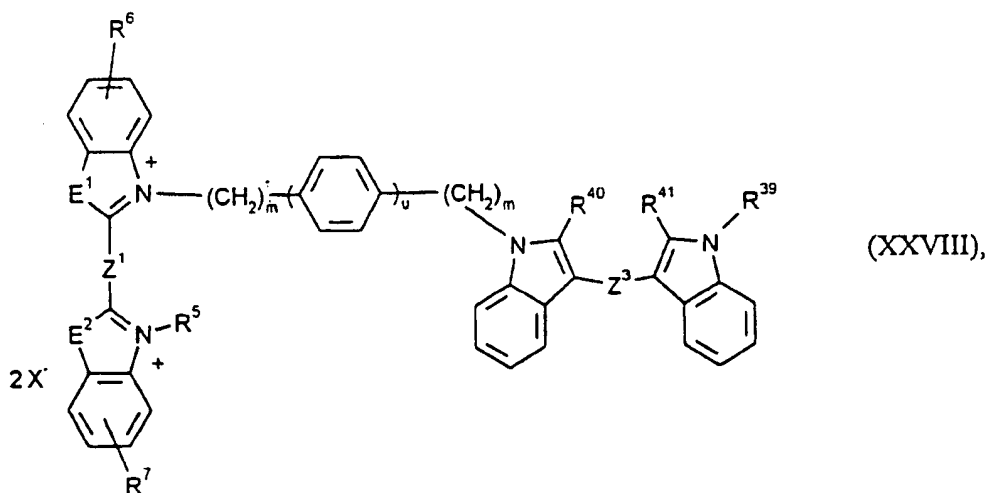
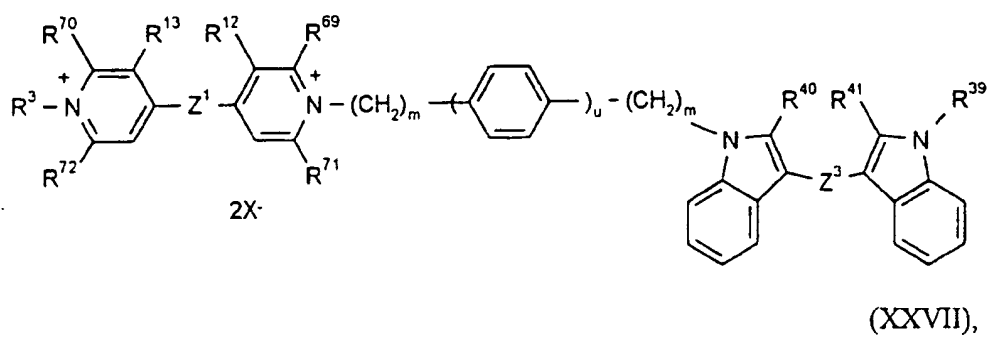
d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

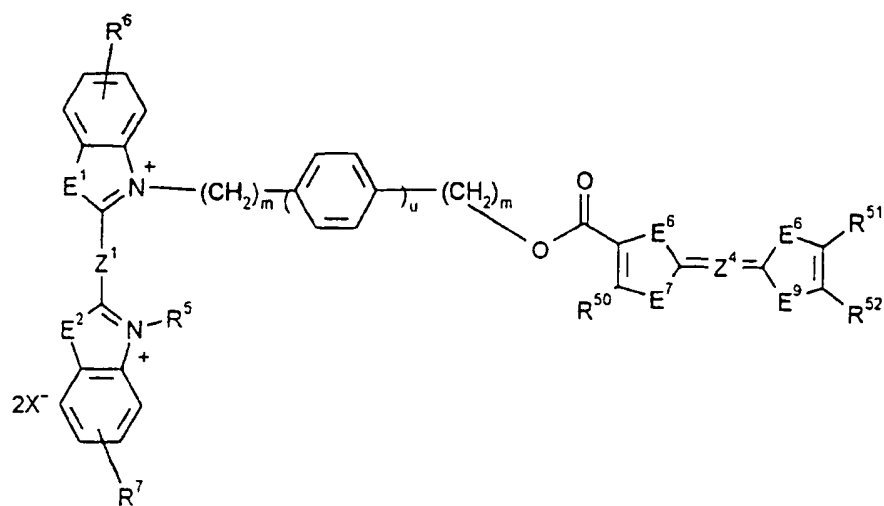
10 entsprechen.

Insbesondere bevorzugt sind elektrochrome Substanzen der Formel (Ia) entsprechend den Formeln



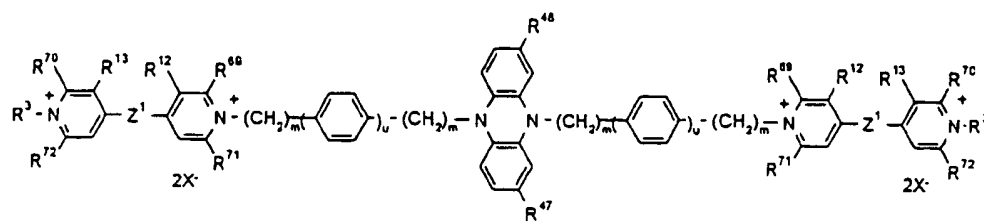




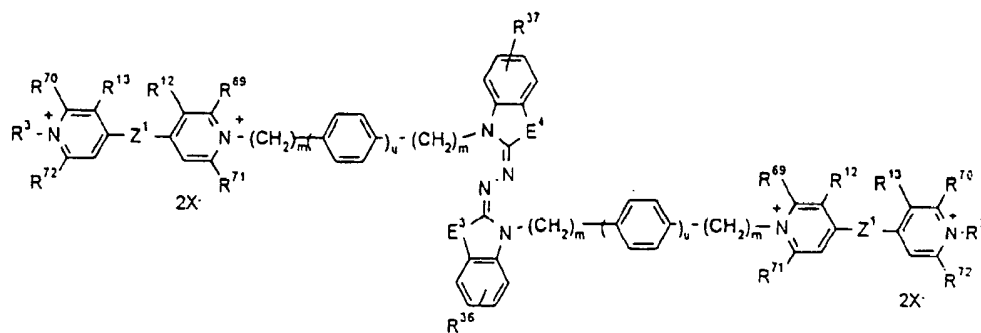


(XXX),

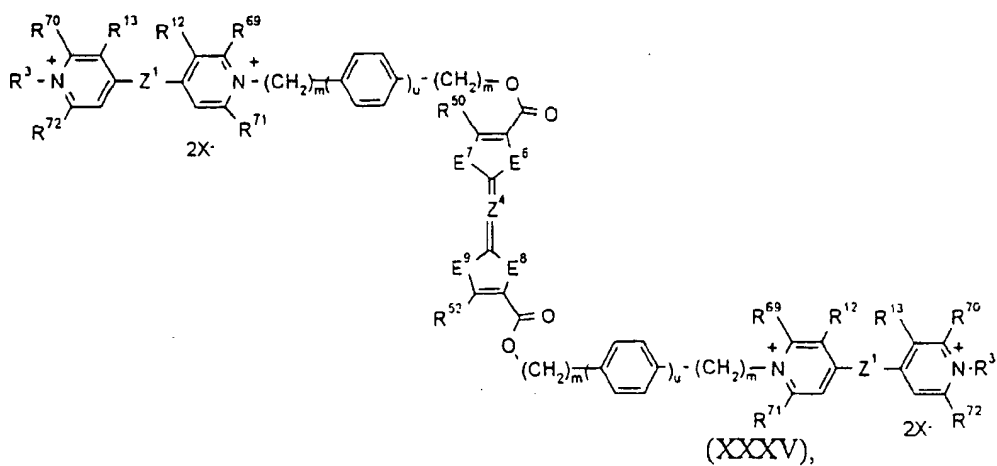
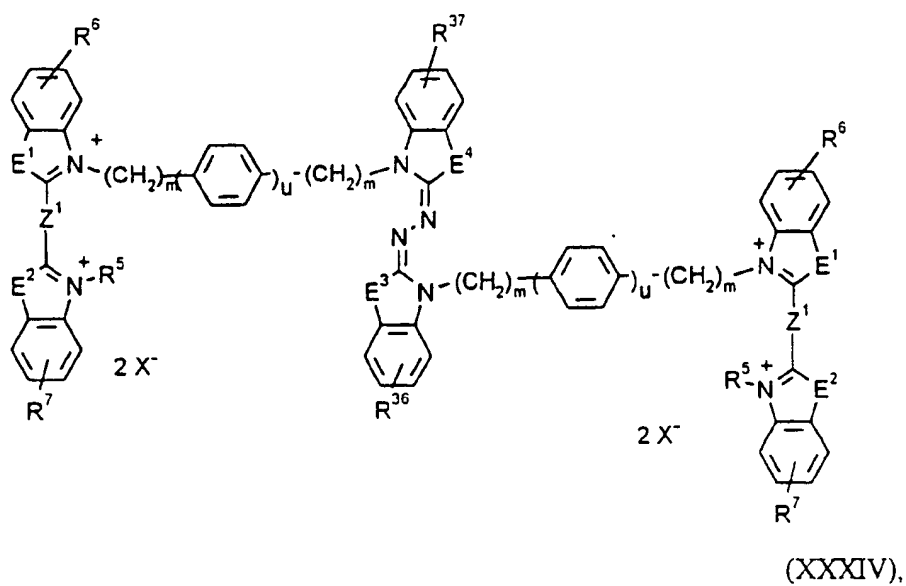
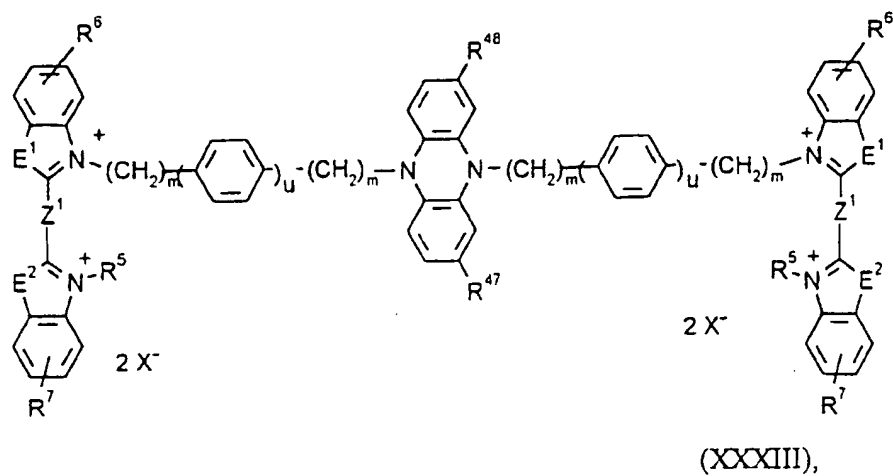
oder elektrochrome Substanzen der Formel (1b)

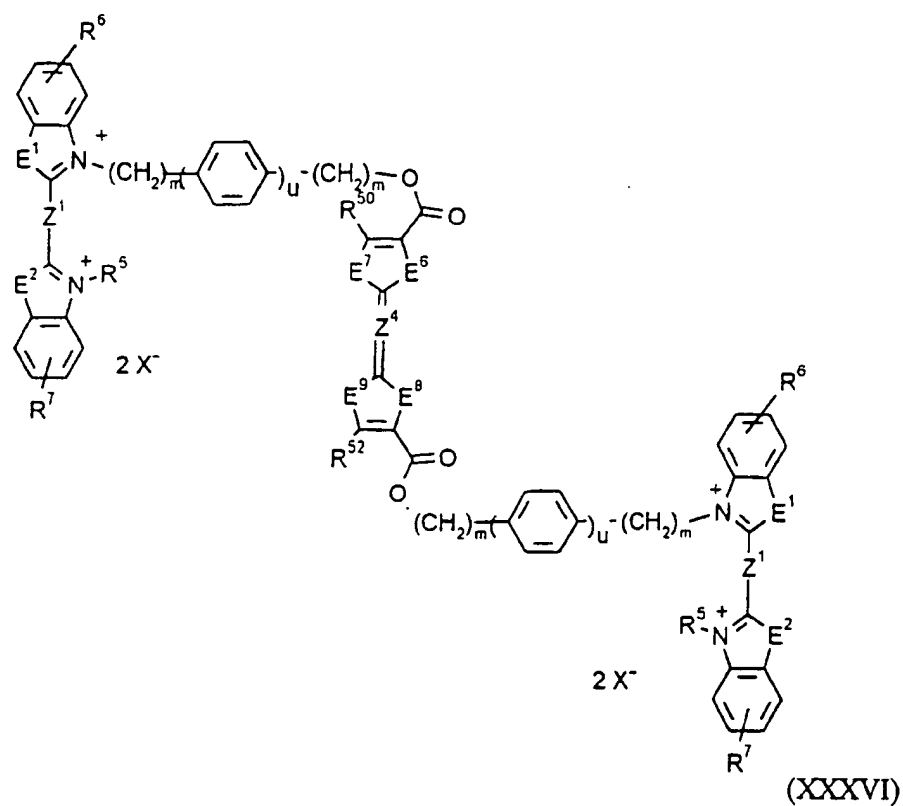


(XXXI),

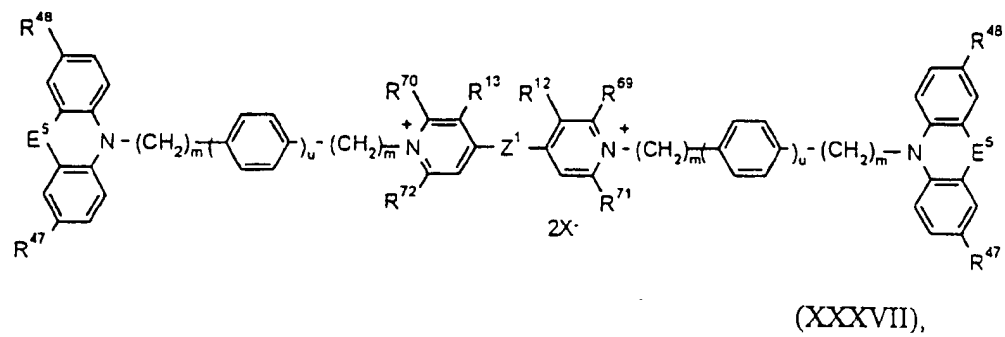


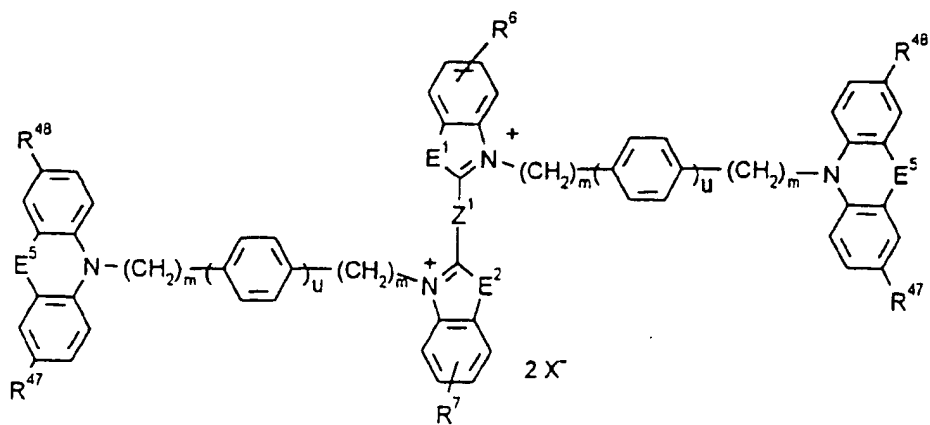
(XXXII),



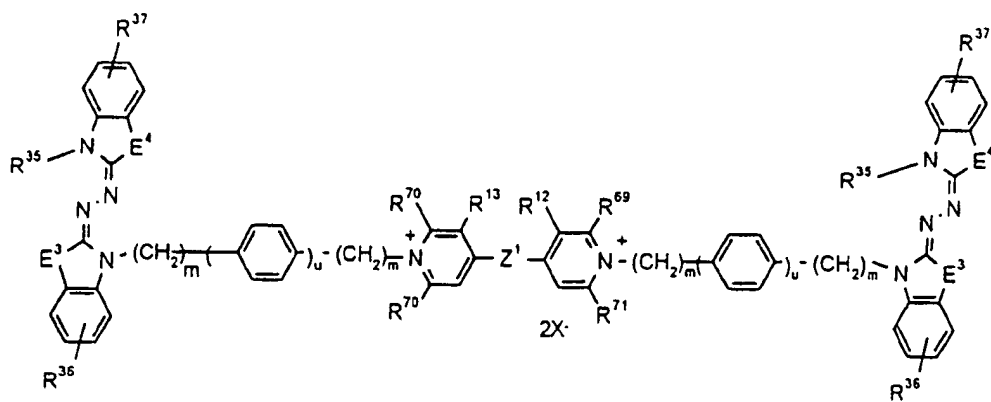


oder elektrochrome Substanzen der Formel (1c)

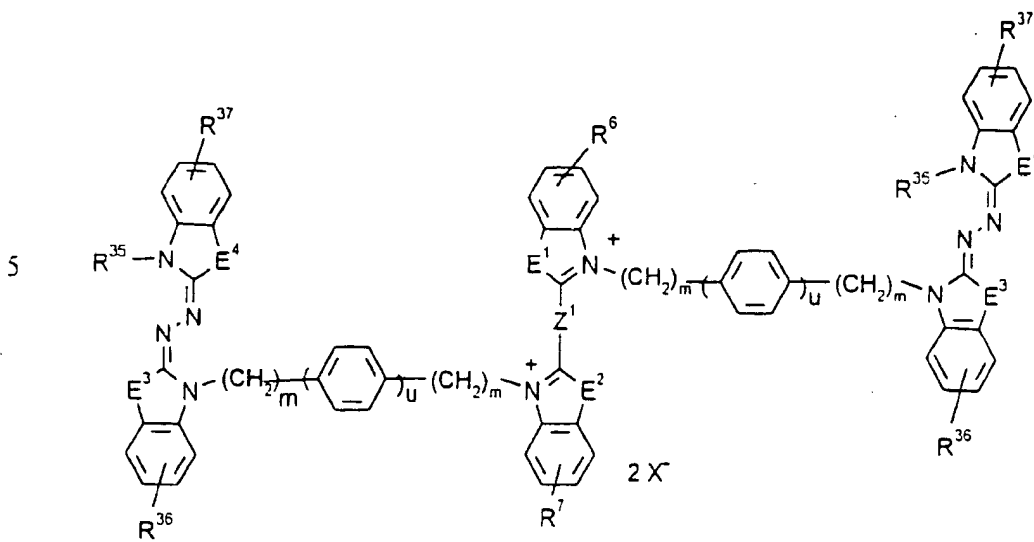




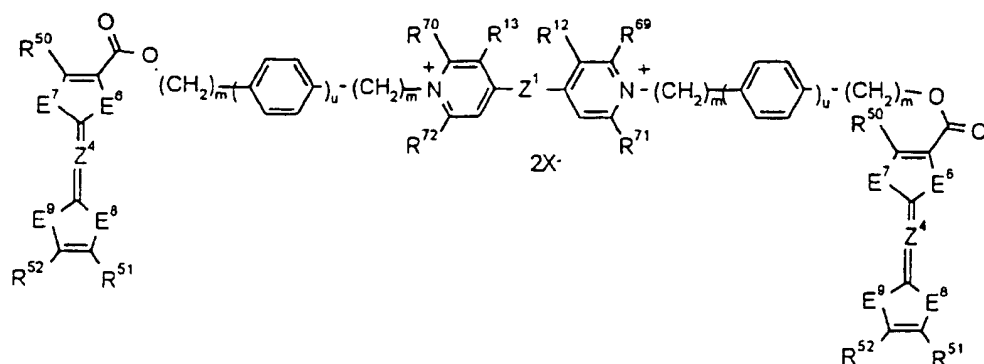
(XXXVIII),



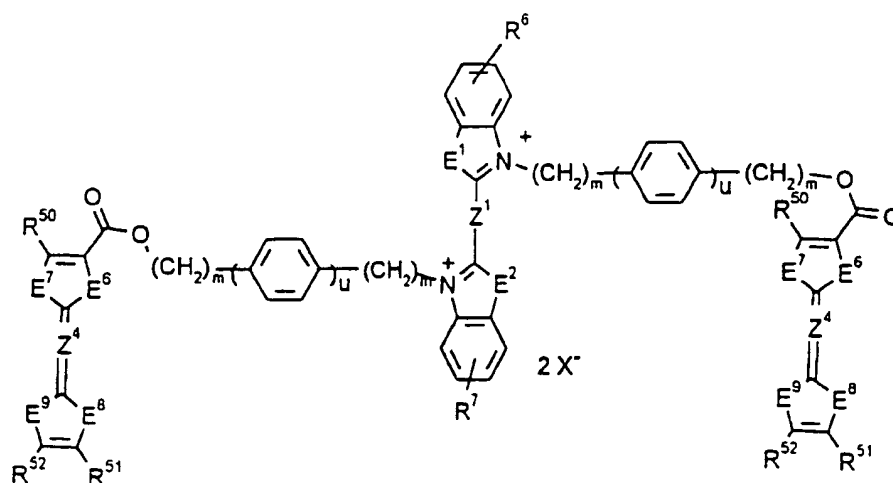
(XXXIX),



(XL),



(XLI)



(XLII)

5 worin

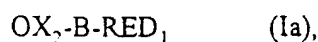
R^3 , R^5 , R^{35} und R^{39} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen,

R^6 , R^7 und R^{36} , R^{37} paarweise gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl stehen,

10 R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder, wenn Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, gemeinsam für eine $CH=CH$ -Brücke stehen,

R^{69} bis R^{72} gleich sind und für Wasserstoff oder Methyl stehen,

- E^1 und R^2 gleich sind und für O oder S stehen,
- Z^1 für eine direkte Bindung oder $-CH=CH$ steht,
- R^{32} , R^{47} und R^{48} für Wasserstoff stehen,
- 5 E^3 bis E^5 unabhängig voneinander für O, S oder NR^{59} stehen, wobei E^3 und E^4 aber gleich sind,
- R^{29} bis R^{31} und R^{59} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen, wobei R^{29} bis R^{31} vorzugsweise gleich sind,
- 10 R^{40} und R^{41} gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl stehen,
- Z^3 für eine direkte Bindung, $-CH=CH-$ oder $-N=N-$ steht,
- R^{50} bis R^{52} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl stehen, vorzugsweise jedoch gleich sind,
- 15 E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und für S, Se oder NR^{59} stehen,
- Z^4 für eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=-$ Brücke steht,
- m für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,
- u für 0 oder 1 steht und
- X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht.
- 20 Die neuen Substanzen der Formel (Ia)



vorzugsweise solche Substanzen, die den Formeln (XXI) bis (XXX) entsprechen, können hergestellt werden durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel



oder durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel

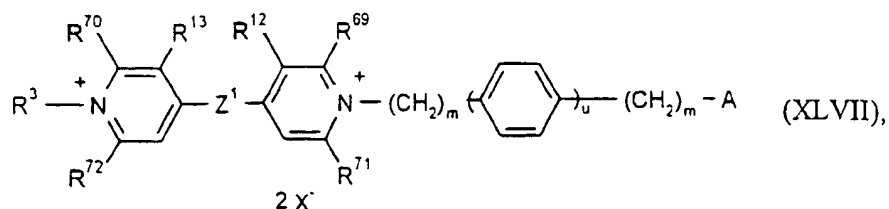


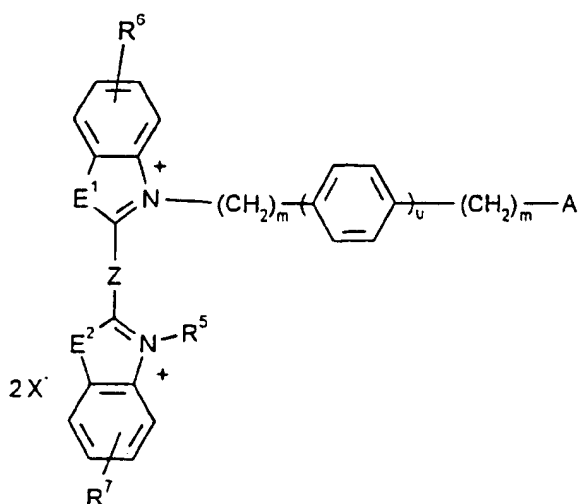
10 wobei

A eine Abgangsgruppe wie Chlor, Brom, Iod, OSO_2 -Alkyl, OSO_2 -Perfluoralkyl oder OSO_2 -Aryl bedeutet

und OX_2 , RED_1 und B die oben angegebene allgemeine und bevorzugte Bedeutung besitzen.

15 Insbesondere ist mit $\text{OX}_2\text{-B-A}$ eine der folgenden Verbindungen gemeint:





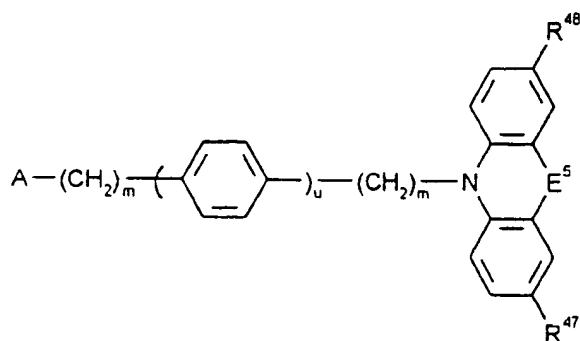
(XLVIII),

worin

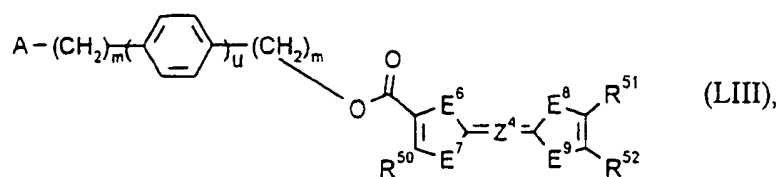
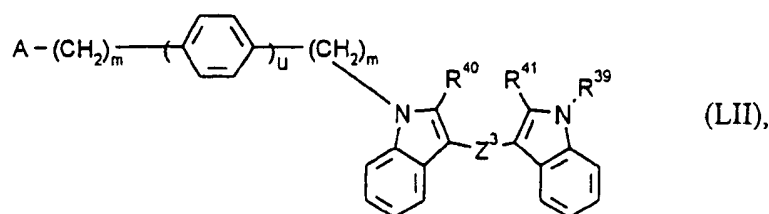
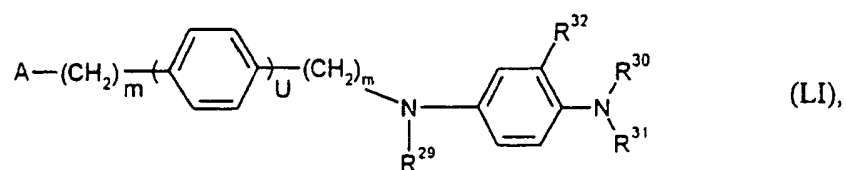
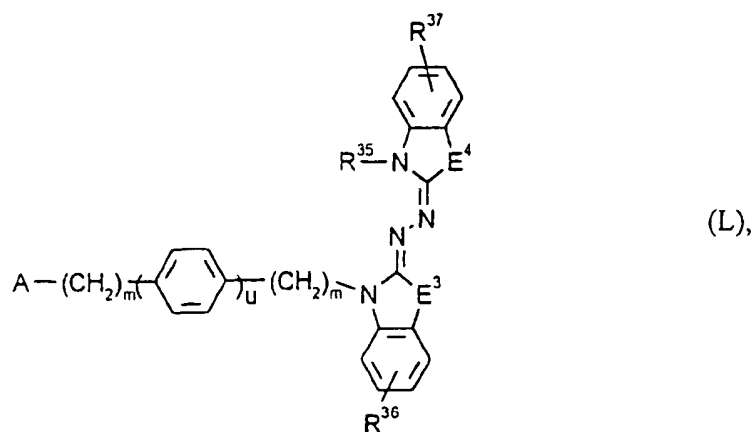
A die oben angegebene Bedeutung hat, insbesondere für Brom steht und die übrigen Reste die oben unter der Definition der Formeln (XXI) und (XXII) angegebene Bedeutung haben.

5

Insbesondere ist mit RED₁-B-A eine der folgenden Verbindungen gemeint:



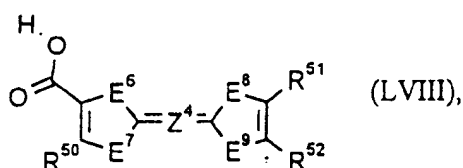
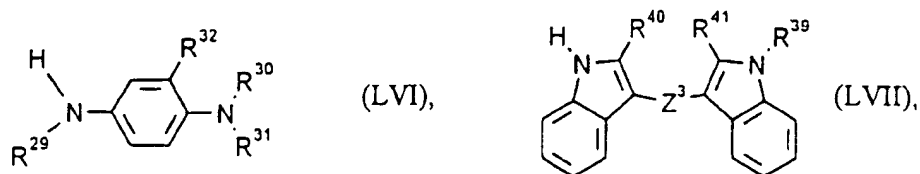
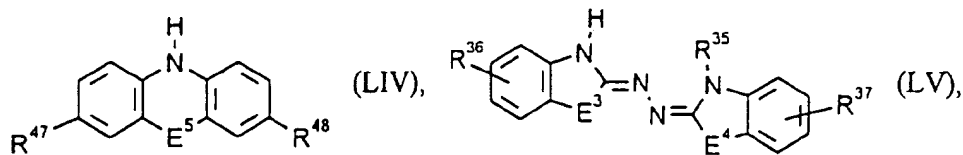
(II),



5 worin

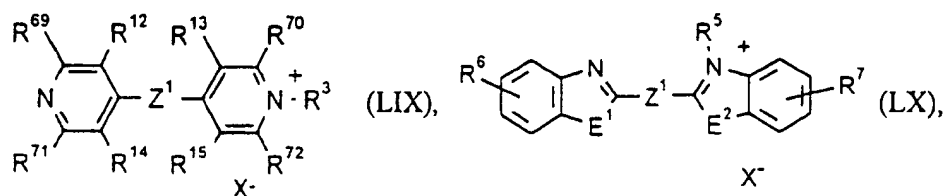
A die oben angegebene Bedeutung hat, insbesondere für Brom steht und die übrigen Reste die oben in der Definition der Formeln (XXI), (XXIII), (XXV), (XXVII) und (XXIX) angegebene Bedeutung haben.

Insbesondere ist dann mit RED₁ eine der folgenden Verbindungen gemeint:



worin die Reste die oben angegebene Bedeutung haben.

- 5 Insbesondere ist dann mit OX_2 eine der folgenden Verbindungen gemeint:



worin die Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

- Die Umsetzung der Komponenten (XLIII) und (XLIV) miteinander erfolgt vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen - z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, tert.-Butanol - , Nitrilen - z.B. Acetonitril, Propionitril - , Amiden - z.B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon - , Dimethylsulfoxid oder Sulfolan in Gegenwart basischer Verbindungen wie Hydroxide - z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid - , Oxiden - , z.B. Magnesiumoxid - , Alkoholaten - , z.B. Natrium-methylat, Kalium-tert.-butylat - , Amiden - z.B. Natriumamid - oder basischen Ionenaustauschern bei Temperaturen zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Mediums, vorzugsweise bei 5 bis 70°C. Die Produkte der Formel (I) fallen je nach Art des Anions X^- entweder direkt aus dem Medium aus oder können durch Zusatz

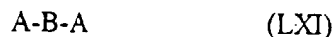
von beispielsweise Wasser oder Alkoholen ausgefällt werden oder das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert.

Die Umsetzung der Komponenten (XLV) und (XLVI) erfolgt unter den oben angegebenen Bedingungen, jedoch in Abwesenheit einer basischen Verbindung.

- 5 In beiden Fällen kann es notwendig sein, die Anionen der so erhaltenen elektrochromen Substanzen der Formel (I) auszutauschen. Dies kann erfolgen mittels Ionenaustauschern oder durch Umfällen mittels Natrium-, Kalium- oder Tetraalkylammoniumsalzen der entsprechenden gewünschten, redox-inerten Anionen. Geeignete Lösungsmittel für diese Operation sind die oben beschriebenen
- 10 Alkohole und Nitrile sowie Wasser. Geeignete Salze sind beispielsweise Natriumtetrafluoroborat, Natriumperchlorat, Natriumhexafluorosilikat, Natriumhexafluorophosphat, Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat.

- 15 Die Grundkörper OX_2 und RED_1 sind bekannt, beispielsweise die Substanzen der Formeln (II) bis (IX) aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980), Angew. Chem. 90, 927 (1978), Adv. Mater. 3, 225 (1991), DE-OS 3,917,323 und beispielsweise die Substanzen der Formeln (X) bis (XIX) aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980), Angew. Chem. 90, 927 (1978), J. Am. Chem. Soc. 117, 8528 (1995), J. C. S. Perkin II, 1990, 1777 und DE-OS 4,435,211 oder aus der dort jeweils zitierten Literatur oder lassen sich analog herstellen.

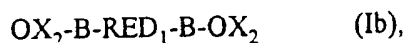
- 20 Die Komponenten OX_2 -B-A (XLIII), speziell (XLVII) und (XLVIII), und A-B- RED_1 (XLVI), speziell (IL) bis (LIII), lassen sich dann aus OX_2 und RED_1 in einfacher Weise herstellen durch Umsetzung mit beispielsweise



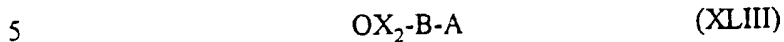
- 25 in einem der oben genannten Lösungsmittel, im Fall RED_1 in Gegenwart, im Falle OX_2 in Abwesenheit einer der oben genannten basischen Verbindungen unter den oben genannten Reaktionsbedingungen.

Ganz analog lassen sich die neuen Substanzen der Formeln (Ib) bis (Id) herstellen.

Die Substanzen der Formel (Ib)



vorzugsweise solche Substanzen, die den Formeln (XXXI) bis (XXXVI) entsprechen, können hergestellt werden durch Umsetzung von 2 Äquivalenten von Verbindungen der Formel



mit einem Äquivalent Verbindungen der Formel



wobei OX_2 , RED_1 , A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen.

10 Insbesondere sind mit $\text{OX}_2\text{-B-A}$ die oben genannten Verbindungen der Formeln (XLVII) und (XLVIII) gemeint. Mit RED_1 sind insbesondere die oben genannten Verbindungen der Formeln (LIV), (LV) und (LVIII) gemeint,

worin

E^5 für NH steht,

R^{35} für Wasserstoff steht,

15 R^{51} für -COOH steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Die Substanzen der Formel (Ic)



20 vorzugsweise solche Substanzen, die den Formeln (XXXVII) bis (XLII) entsprechen, können hergestellt werden durch Umsetzung von 2 Äquivalenten Verbindungen der Formel

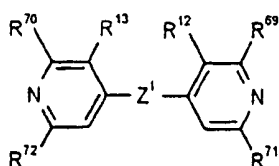


mit einem Äquivalent Verbindungen der Formel

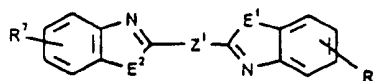


wobei OX_2 , RED_1 , A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Insbesondere sind mit A-B- RED_1 die oben genannten Verbindungen der Formeln (IL), (L) und (LIII) gemeint. Mit OX_2 ist insbesondere eine der folgenden Verbindungen gemeint:



(LXII),



(LXIII),

worin

10 die Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Die Reaktionsbedingungen sind dann ganz analog zu den oben angegebenen.

In den obengenannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, wie z.B. Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen wie z.B. C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder COOH .

Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

20 Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind vorzugsweise Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano,

Hydroxy, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält vorzugsweise mindestens ein Lösungsmittel, wodurch eine elektrochrome Flüssigkeit entsteht, die ebenfalls
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikationen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat,
10 γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3'-Oxydipropionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit kann mindestens ein inertes
15 Leitsalz enthalten.

Als inerte Leitsalze sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können zwischen 1 und 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist Tetrabutylammonium. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen X⁻ in den Formeln (I), (II),
20 (IV), (VI), (VII) kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage. Beispiele sind Tetrafluoroborat, Perchlorat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Benzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat und Hexafluorosilikat. Im letzteren Falle steht X⁻ für 1/2 SiF₆²⁻.

Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 molar eingesetzt.

25 Als weitere Zusätze zu der elektrochromen Flüssigkeit können Verdicker eingesetzt werden, um die Viskosität der Flüssigkeit zu steuern. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d.h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb einer die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit enthaltenden elektrochromen Vorrichtung im
30 eingeschalteten Zustand, und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

Als Verdicker eignen sich alle für diese Zwecke üblichen Verbindungen wie z.B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctite L®), Polycarbonat und Polyurethan.

Die elektrochrome Flüssigkeit kann auch gelförmig sein.

Als weitere Zusätze für die elektrochrome Flüssigkeit kommen UV-Absorber zur Verbesserung der Lichteinheit in Frage. Beispiele sind Uvinul® 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR® 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin® 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24™ (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL® 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), Uvinul® 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL® 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF).

Die UV-Absorber werden im Bereich 0,01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0,04 bis 1 mol/l eingesetzt.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit enthält die Substanzen der Formel (I), insbesondere der Formeln (Ia) bis (Id), jeweils in einer Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 0,001 bis 1 mol/l. Es können auch Mischungen mehrerer elektrochromer Substanzen der Formel (I) eingesetzt werden.

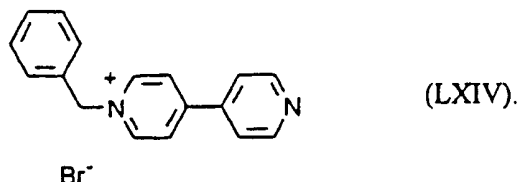
Die erfindungsgemäßen elektrochromen Flüssigkeiten sind bestens als Bestandteil einer elektrochromen Vorrichtung geeignet. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach elektrochrome Vorrichtungen enthaltend eine erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit. Der Aufbau einer elektrochromen Vorrichtung, die z.B. als Fensterscheibe, Autosonnendach, Automobil-Rückspiegel oder Display ausgebildet sein kann, ist im Prinzip bekannt. Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung besteht aus zwei einander zugewandten, lichtdurchlässigen Glas- oder Kunststoffscheiben, von denen gegebenenfalls eine verspiegelt ist und deren einander zugewandten Seiten elektrisch leitfähig beschichtet sind, z.B. mit Indium-Zinn-Oxid (ITO), zwischen denen sich die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit befindet. Als leitfähige Materialien sind auch geeignet: Antimon-dotiertes Zinnoxid, Fluor-dotiertes Zinnoxid, Antimon-dotiertes Zinkoxid, Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Zinnoxid; auch leitfähige organische Polymere wie gegebenenfalls substituierte Polythienyle, Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylen. Im Falle, daß eine der Scheiben verspiegelt ist, kann auch diese als leitfähige Schicht genutzt werden. Der Abstand der beiden Scheiben beträgt im allgemeinen

0,005-2 mm, vorzugsweise 0,02-0,5 mm. Der gewünschte Abstand zwischen den Scheiben wird im allgemeinen durch einen Dichtungsring hergestellt.

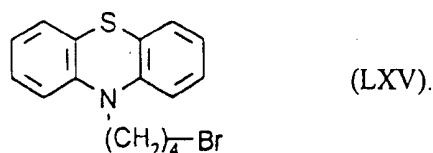
Die erfindungsgemäße selbstlöschende einzellige elektrochrome Vorrichtung kann zusätzlich zu den oben beschriebenen elektrochromen Substanzen der Formeln (I), insbesondere den Formeln (Ia) bis (Id), auch andere enthalten, wie sie
5 beispielsweise in US-P 4,902,108, Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) und Angew. Chem. 90, 927 (1978) beschrieben sind. Solche elektrochromen Substanzen entstammen beispielsweise den oben unter den Formeln (II) bis (XX) angegebenen Gruppen, wobei dann keiner der angeführten
10 Reste die Bedeutung "direkte Bindung zur Brücke B" besitzen kann. Eine Zumischung solcher Redoxsysteme kann beispielsweise vorteilhaft sein, um bei der erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung den Farbton, z.B. des Displays, im eingeschalteten Zustand zu korrigieren oder zu intensivieren.

Beispiele:Beispiel 1Herstellung einer elektrochromen Substanz der Formel (I)

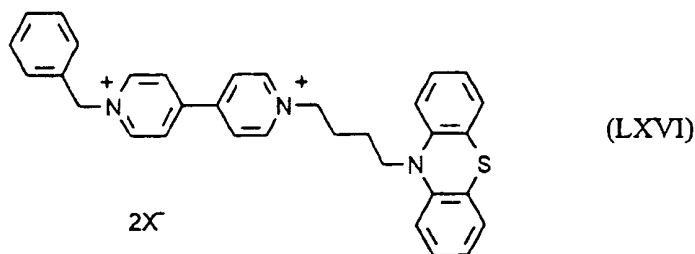
- 5 a) 5.0 g 4,4'-Dipyridyl wurden in 30 ml wasserfreiem Acetonitril bei 50°C gelöst. Während 50 min tropften bei dieser Temperatur 2.7 g Benzylbromid dazu. Nach 3 h bei 50 °C wurde abgekühlt und der hellgelbe Niederschlag abgesaugt. Dieser wurde mit 60 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 3.9 g (75 % d. Th.) des Produkts der Formel



- 10 b) 10.1 g Phenothiazin wurden in 60 ml wasserfreiem N-Methylpyrrolidon unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur gelöst. 5.9 g Kalium-tert.-butylat wurden zugesetzt. Es entstand unter Erwärmung auf 30 °C eine orange Suspension, die 30 min bei 30 °C gerührt wurde. Dann wurden 54 g 1,4-Dibrombutan auf einmal zugesetzt. Die Temperatur stieg dabei bis auf
- 15 53°C an. Während 45 min wurde auf 70 °C geheizt, 15 min bei dieser Temperatur gehalten und dann abgekühlt. Die hellbraune Suspension wurde in 1 l Wasser eingetragen. Mit 3x200 ml Toluol wurde extrahiert, der Extrakt wurde mit 5x200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige Rückstand
- 20 wurde in 400 ml Hexan gelöst, vom Unlöslichen filtriert und erneut eingeeengt. Anschließend wurde bei 0.1 bis 0.5 mbar der Überschuß an 1,4-Dibrombutan abdestilliert. Man erhielt 9.6 g (57 % d. Th.) eines rötlichgelben, zähen Öls der Formel



- c) 3.7 g des Phenothiazins der Formel (LXV) wurden in 10 ml wasserfreiem N-Methylpyrrolidon bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre gelöst. 1.8 g des Dipyridiniumsalzes der Formel (LXIV) wurden zugesetzt. Die Suspension wurde während 1 h auf 80 °C geheizt und insgesamt 13 h bei dieser Temperatur gehalten. Dabei wurde die Suspension immer dicker. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde abgesaugt und mit 5 ml N-Methylpyrrolidon gewaschen. Das hygroskopische Rohprodukt der Formel



- mit X⁻ = Br⁻ wurde in 7 ml Methanol aufgelöst und filtriert. In das Filtrat wurden während 2 h 3.0 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat eingestreut. Langsam entstand eine Fällung, die während 18 h Rühren bei Raumtemperatur vervollständigt wurde. Schließlich wurde abgesaugt, mit Methanol bis zum farblosen Ablauf gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.5 g (13 % d. Th.) blaß bläuliches Pulver der Formel (LXVI) mit X⁻ = BF₄⁻.

In einer elektrochromeren Vorrichtung gemäß Beispiel 29-30 wurde eine violettblaue Färbung mit $\lambda_{\text{max}} = 517$ und 606 nm erzielt.

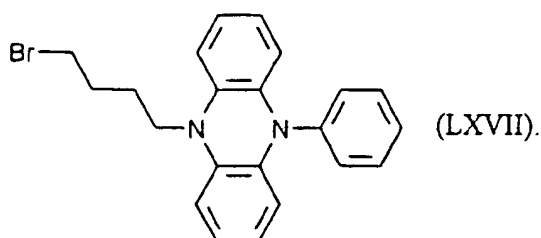
Beispiel 2

- a) Unter Stickstoffatmosphäre wurden 9,2 g Phenazin in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert. Während 15 min tropften 30,8 ml 20 gew.-%ige Phenyllithiumlösung in Cyclohexan/Diethylether 7 : 3 dazu, wobei die Temperatur bei max. 35°C gehalten wurde. Die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt.

Bei 15°C wurden in einer Portion 30,2 ml 1,4-Dibrombutan dazugegeben. Die Temperatur stieg dabei bis 38°C an. Nach 6 h bei Raumtemperatur wurde mit 200 ml Wasser versetzt und der pH auf 7,0 gestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 100 ml Wasser gewa-

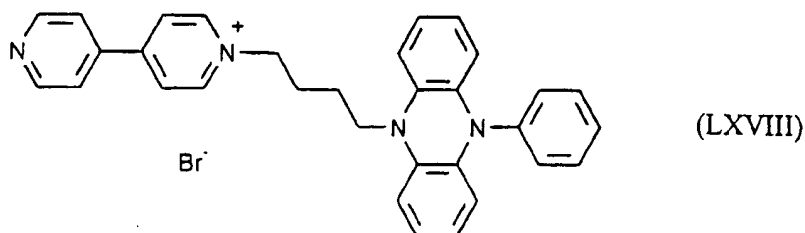
5

schen und im Vakuum eingeengt. Schließlich wurde überschüssiges 1,4-Dibrombutan bei einem Druck von 0,2 mbar abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in 400 ml Ethanol heiß gelöst. Das nach dem Erkalten ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Ethanol und Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhielt 8,0 g (41 % d. Th.) blaßgelbes Pulver des 9,10-Dihydrophenazins der Formel



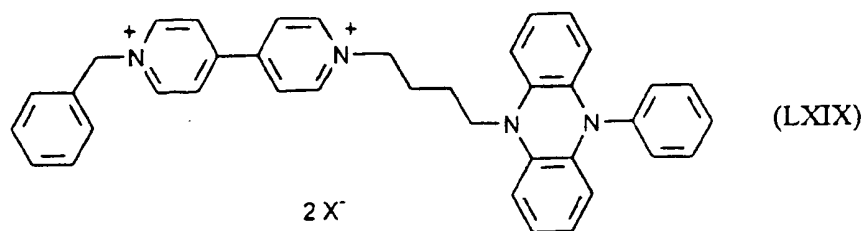
10

- b) 7,5 g des 9,10-Dihydrophenazins der Formel (LXVII) aus a) und 6,1 g 4,4'-Dipyridyl wurden in 100 ml Acetonitril 24 h bei 70°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit 50 ml Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 6,3 g (60 % d. Th.) des Salzes der Formel



15

- c) 6,1 g des unter b) erhaltenen Salzes wurden in 70 ml N-Methyl-2-pyrrolidon zusammen mit 2,7 ml Benzylbromid 7 h bei 70°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 150 ml Toluol verdünnt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Es wurde gründlich mit 150 ml Toluol und 500 ml Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhielt 5,5 g (69 % d. Th.) des Dipyrindiniumsalzes der Formel



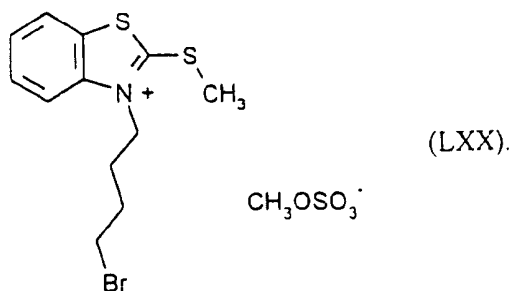
mit $X^- = Br^-$.

- d) 4,0 g dieses Produkts aus c) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml Methanol bei 65°C gelöst. Während 5 min wurden 7,4 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat eingestreut. Es trat eine Fällung auf. Nach 5 min bei 65°C wurde abgekühlt, abgesaugt, mit 200 ml Methanol und 50 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 3,4 g (83 % d. Th.) blaß beiges Pulver der Formel (LXIX) mit $X^- = BF_4^-$.

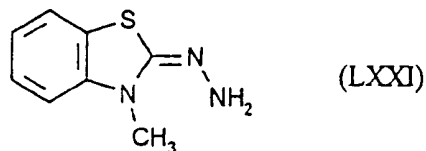
In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 29-30 wurde eine grünlich-blaue Färbung mit $\lambda_{max} = 466$ und 407 nm erzielt.

Beispiel 3

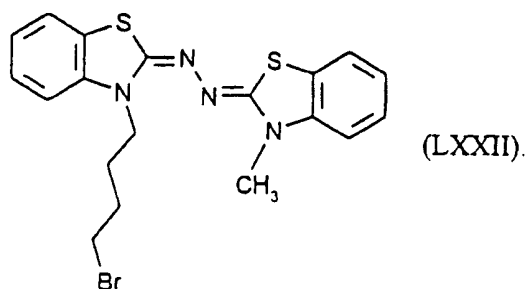
- a) 45,3 g 2-Methylthiobenzthiazol wurden in 75 ml Toluol gelöst. 151 ml 1,4-Dibrombutan und eine Spatelspitze Kaliumiodid wurden zugesetzt. 4 h wurde gekocht und dann abgekühlt. Es wurde filtriert und mit 50 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde auf 50°C geheizt und mit 35,9 ml Dimethylsulfat versetzt. 8 h wurde bei 50°C gerührt, abgekühlt, abgesaugt und mit 250 ml Toluol gewaschen. Das Produkt wurde in 100 ml Aceton aufgerührt, erneut abgesaugt und mit 300 ml Aceton gewaschen. Man erhielt nach dem Trocknen im Vakuum 53,1 g (50 % d. Th.) des Salzes der Formel



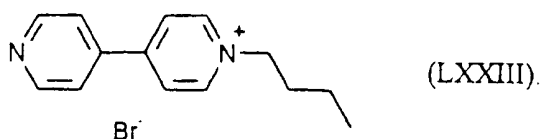
- b) In 60 ml Acetonitril wurden unter Stickstoffatmosphäre 6,95 g des Benzthiazoliumsalses der Formel (LXX) aus a) und 2,9 g des Hydrazons der Formel



- 5 (von der Fa. Aldrich Chemical Company Ltd., England) suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 2,3 ml Triethylamin zugegeben. Es entstand kurzzeitig eine Lösung, dann bildete sich ein Niederschlag. Nach 5 h bei Raumtemperatur wurde schließlich abgesaugt, mit 50 ml Methanol, 100 ml Wasser und weiteren 50 ml Methanol bis zum farblosen Ablauf gewaschen
10 und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 6,0 g (83 % d. Th.) des Azins der Formel

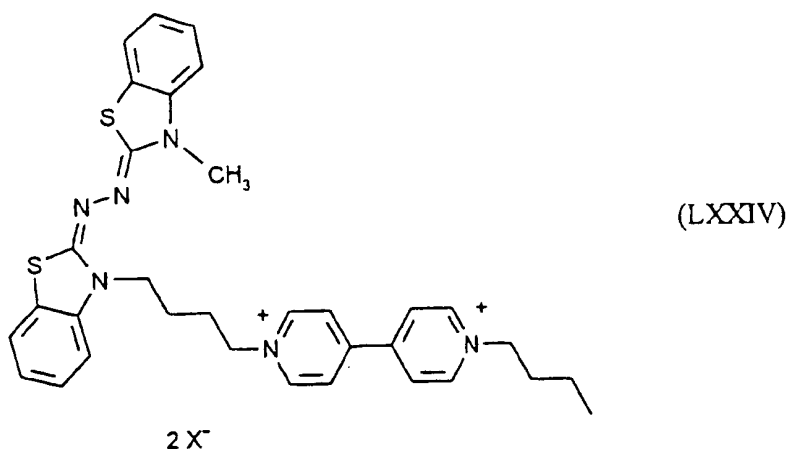


- c) Wurde analog zu Beispiel 1 a) gearbeitet, aber statt Benzylbromid 6,8 ml Butylbromid eingesetzt, so erhielt man 5,2 g (57 % d. Th.) des Pyridiniumsalzes der Formel
15



- d) 2,0 g des Azins der Formel (LXXII) aus b) und 1,3 g des Pyridiniumsalzes der Formel (LXXIII) aus c) wurden in 20 ml N-Methyl-2-pyrrolidon unter Stickstoffatmosphäre 102 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde
20 ein grünliches kristallines Produkt abgesaugt und mit 50 ml Aceton gewa-

schen. Nach dem Trocknen erhielt man 0,25 g (7,6 % d. Th.) des Dipyridiniumsalzes der Formel



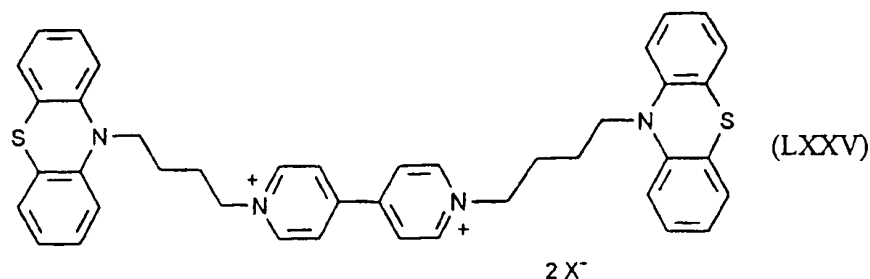
mit $X^- = Br^-$.

- 5 e) 0,25 g des Produkts aus c) wurden in 5 ml Methanol fast vollständig gelöst. 0,45 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat wurden zugesetzt. Es wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt allmählich kristallin wurde. Es wurde abgesaugt, mit 25 ml Methanol, 25 ml Wasser und erneut mit 25 ml Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt
- 10 man 0,15 g (59 % d. Th.) hellgraues Pulver der Formel (LXXIV) mit $X^- = BF_4^-$.

In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 29-30 wurde eine grüne Färbung mit $\lambda_{max} = 402; 606; 734$ nm erzielt.

Beispiel 4

- 15 a) 4,0 g des Phenothiazins der Formel (LXV) aus Beispiel 1b) und 0,95 g 4,4'-Dipyridyl wurden in 10 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 9 h bei 70°C gerührt. Die Suspension wurde dann mit 10 ml N-Methyl-2-pyrrolidon verdünnt und 25 h bei 70°C und 7 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit 50 ml Methanol gewaschen und im
- 20 Vakuum getrocknet. Man erhielt 1,6 g (32 % d. Th.) des Dipyridiniumsalzes der Formel

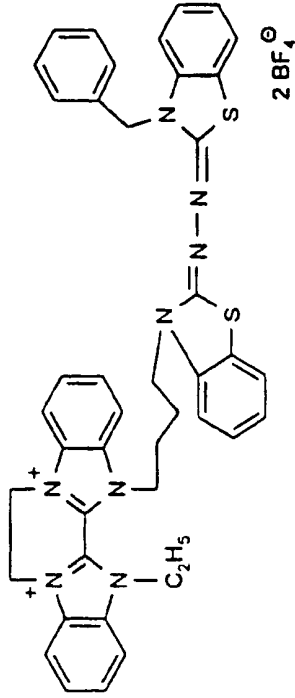
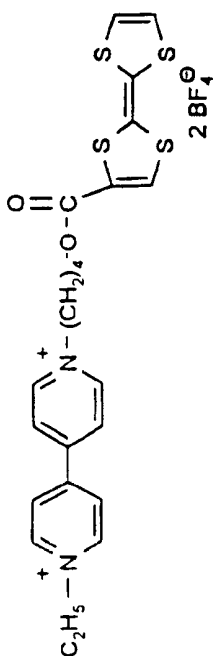
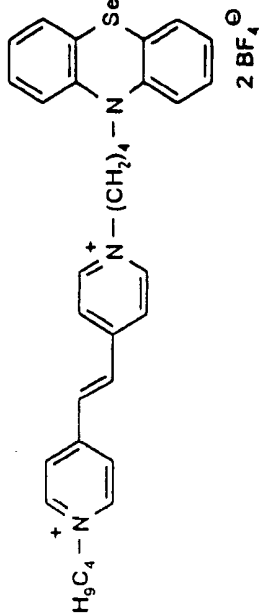


mit $X^- = Br^-$.

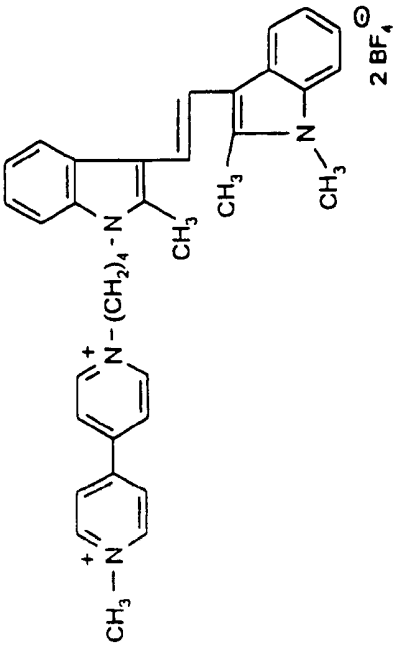
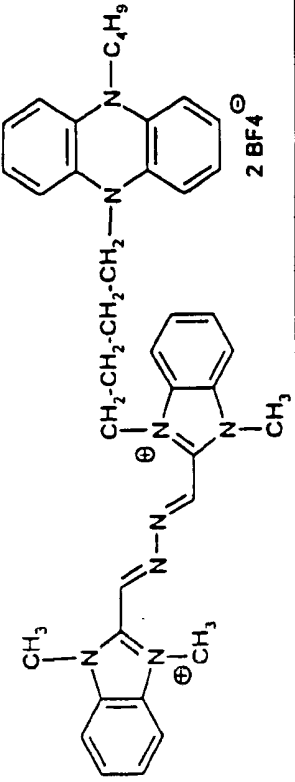
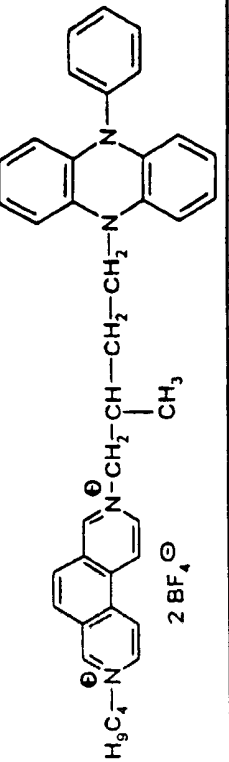
- b) 1,4 g des Salzes der Formel (LXXV) aus a) wurden in 20 ml Methanol bei Rückfluß teilweise gelöst. 2,3 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat wurden zugesetzt. Es wurde noch 5 min gekocht und dann kaltgerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit 50 ml Methanol, 50 ml Wasser und erneut mit 50 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1,1 g (77 % d. Th.) Dipyrroliumsalz der Formel (LXXV) mit $X^- = BF_4^-$.
- 10 In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 29-30 wurde eine violettblaue Färbung mit $\lambda_{max} = 517$ und 606 nm erzielt.

Ganz analog wurden die folgenden Beispiele hergestellt.

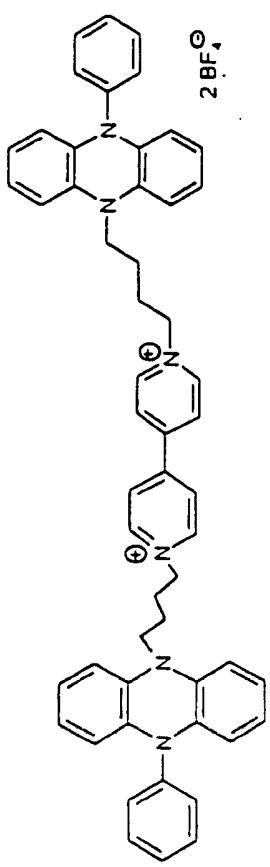
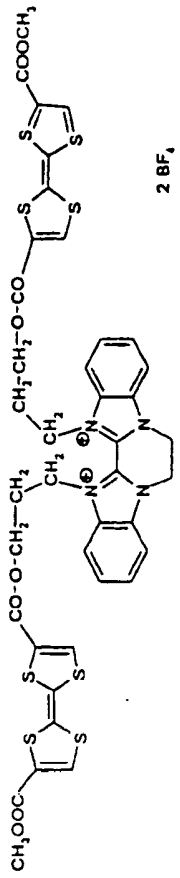
Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁	Farbe
6	 <chem>Cc1cc(Cc2cc(C)cc(C[n+]2Cc3ccccc3)c4cc(C)cc(C[n+]4Cc5ccccc5)c6cc7ccccc7s6)c8ccccc8</chem> 2 BF ₄ ⁻	violettblau
7	 <chem>Cc1cc(Cc2cc(C)cc(C[n+]2Cc3ccccc3)c4cc(C)cc(C[n+]4Cc5ccccc5)c6cc7ccccc7s6)c8ccccc8</chem> 2 BF ₄ ⁻	grünlichblau
8	 <chem>Cc1cc(Cc2cc(C)cc(C[n+]2Cc3ccccc3)c4cc(C)cc(C[n+]4Cc5ccccc5)c6cc7ccccc7s6)c8ccccc8</chem> 2 ClO ₄ ⁻	grün

Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁	Farbe
9	 2 BF ₄ [⊖]	grün
10	 2 BF ₄ [⊖]	blau
11	 2 BF ₄ [⊖]	violett

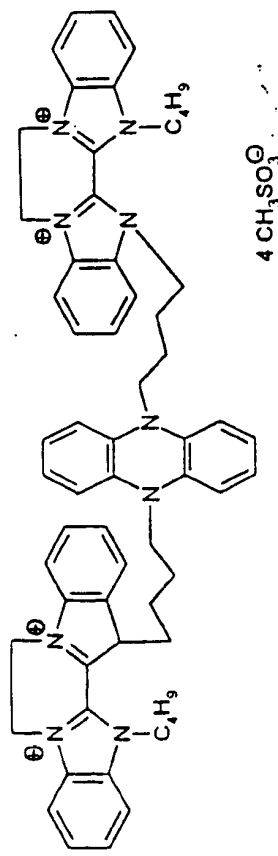
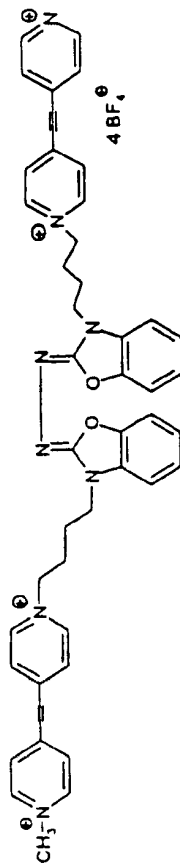
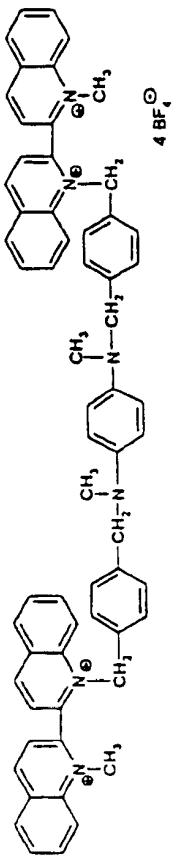
Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁	Farbe
12	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)Cc3ccn(c3)C</chem> 2 BF_4^-	blau
13	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N(C)=O)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3N(C)=O</chem> 2 ClO_4^-	rotstichig blau
14	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)Cc3ccn(c3)C</chem> 2 BF_4^-	grün

Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁	Farbe
15	 <chem>Cc1cc[n+](c1)-C2=CC=CC=C2N(C)C=Cc3c[nH](c3)C=Cc4c(C)c(C)cc4</chem> 2 BF ₄ [⊖]	violett
16	 <chem>Cc1cc[n+](c1)-C2=CC=CC=C2N(C)C=Cc3c[nH](c3)C=Cc4c(C)c(C)cc4</chem> 2 BF ₄ [⊖]	grün
17	 <chem>Cc1cc[n+](c1)-C2=CC=CC=C2N(C)C=Cc3c[nH](c3)C=Cc4c(C)c(C)cc4</chem> 2 BF ₄ [⊖]	grün

Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁	Farbe
18	<p>2 PF₆[⊖]</p>	blau
19	<p>2 ClO₄[⊖]</p>	rotsüchig blau
20	<p>2 BF₄[⊖]</p>	violett

Beispiel	RED ₁ -B-OX ₂ -B-RED ₁	Farbe
21	 2 BF ₄ ⁻	grünstichig blau
22	 2 BF ₄ ⁻	blau

Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁ -B-OX ₂	Farbe
23	 <chem>Cc1cc(C=Cc2ccccc2)cc(CCN(CCN(C)C)CC)c1.[Cl-].[O-]</chem> 2 ClO ₄ ⁻	grün
24	 <chem>Cc1cc(C=Cc2ccccc2)cc(CCN(CCN(C)C)CC)c1.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem> 4 BF ₄ ⁻	grünlichblau
25	 <chem>Cc1cc(C=Cc2ccccc2)cc(CCN(CCN(C)C)CC)c1.[B-](F)(F)F.[B-](F)(F)F</chem> 4 BF ₄ ⁻	violett

Beispiel	OX ₂ -B-RED ₁ -B-OX ₂	Farbe
26	 4 CH ₃ SO ₃ ⁻	grün
27	 4 BF ₄ ⁻	grünlich blau
28	 4 BF ₄ ⁻	blaugrün

Beispiel 29

Es wurde eine Zelle aus zwei Indium-Zinn-Oxid (ITO)-beschichteten Glasplatten und einem Dichtungsring gebaut, wie sie in US-P 4,902,108 beschrieben ist. Sie wurde unter Stickstoffatmosphäre über eine Öffnung in dem Dichtungsring befüllt mit einer Lösung, die 0,03 molar an der elektrochromen Substanz der Formel (LXXIV) mit $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$ gemäß Beispiel 3, in wasserfreiem Glutarsäuredinitril war. Die Zelle wurde luftdicht verschlossen. Die Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer Spannung von 1,5 V färbte sich die Lösung rasch intensiv grün, nach Abschalten der Spannung entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von 1 min wieder vollständig. Durch Kurzschließen der Zelle erfolgte die Entfärbung rascher.

Nach 9 000 Färbe-/Entfärbe-Zyklen arbeitete die Zelle noch einwandfrei.

Beispiel 30

Es wurde wie in Beispiel 4 eine Zelle gebaut. Eine der Glasplatten war jedoch auf der der ITO-Schicht abgewandten Seite verspiegelt.

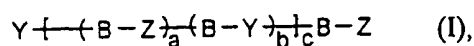
Sie wurde unter N_2 -Atmosphäre befüllt mit einer Lösung, die 0,03 molar an der elektrochromen Substanz der Formel (LXIX) mit $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$ gemäß Beispiel 2 in wasserfreiem Propylencarbonat war. Die Farbe der Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer Spannung von 0,9 V färbte sie sich die Lösung rasch tief grünlich blau, nach Abschalten der Stromzufuhr und Kurzschließen entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von ca. 10 s wieder und resultierte in dem ursprünglichen Blaßgelb. Mehr als 30 000 solcher Schaltcyclen wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden.

Ganz analog zu den Beispielen 29-30 wurden unter Verwendung der in den Beispielen 1-28 aufgeführten elektrochromen Substanzen elektrochrome Zellen aufgebaut, wobei ähnlich gute Ergebnisse erzielt wurden.

Patentansprüche

1. Elektrochromes System, enthaltend mindestens eine oxidierbare Substanz RED₁, die durch Elektronenabgabe an einer Anode und mindestens eine reduzierbare Substanz OX₂, die durch Elektronenaufnahme an einer Kathode, jeweils unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer schwach gefärbten oder farblosen Form in eine gefärbte Form OX₁ bzw. RED₂ übergeht, wobei nach Ladungsausgleich jeweils die schwach gefärbte bzw. farblose Form zurückgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der enthaltenen Substanzen RED₁ und OX₂ über eine Brücke kovalent miteinander verknüpft sind.

2. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrochrome Substanz der Formel (I)



worin

- Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX₂ oder RED₁ stehen, wobei aber mindestens ein Y für OX₂ und mindestens ein Z für RED₁ steht,

wobei

- OX₂ für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

- RED₁ für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

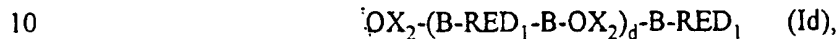
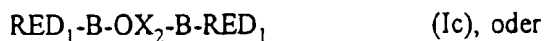
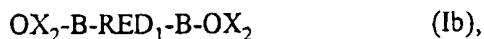
B für ein Brückenglied steht,

c für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht, und

- a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen, enthält.

3. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrochrome Substanz der Formel (I), worin Y für OX_2 und Z für RED_1 steht und Y und Z in ihrer Reihenfolge alternieren enthält.

- 5 4. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrochrome Substanz der Formeln



worin

OX_2 , RED_1 und B die oben angegebene Bedeutung haben, und

d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

enthält.

- 15 5. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrochrome Substanz der Formeln (Ia)-(Id),

worin

- 20 OX_2 für den Rest einer kathodisch reduzierbaren Substanz steht, die im cyclischen Voltammogramm, aufgenommen in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur, wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen zeigt, wobei die erste dieser Reduktionswellen zu einer Zunahme der Extinktion bei wenigstens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums führt,
- 25

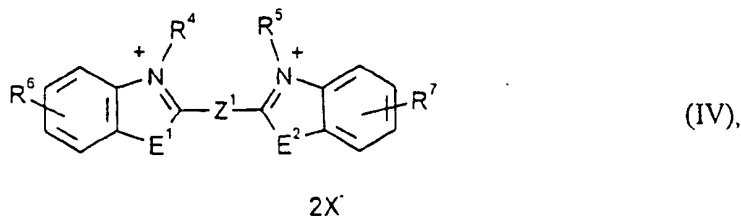
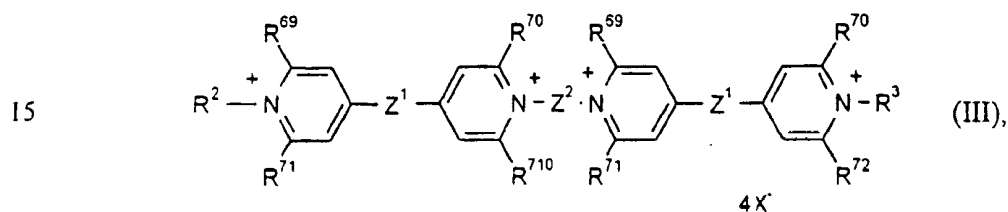
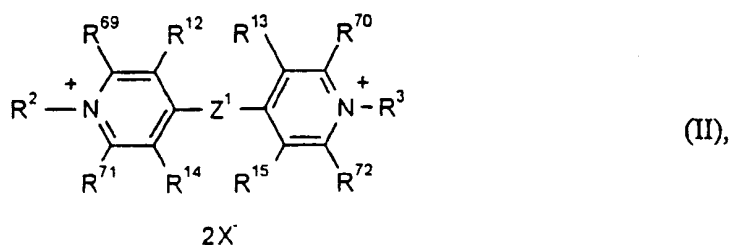
- RED₁ für den Rest der anodisch reversibel oxidierbaren Substanz steht, die im cyclischen Voltammogramm, aufgenommen in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur, wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen zeigt, wobei die erste dieser Oxidationswellen zu einer Zunahme der Extinktion bei wenigstens einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums führt, und

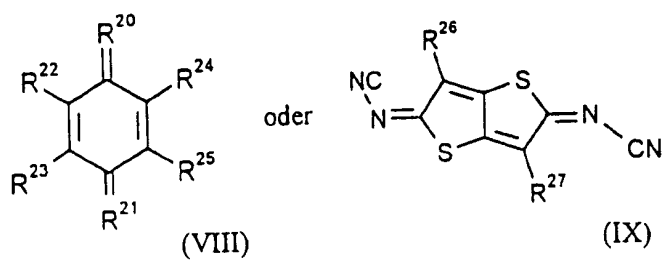
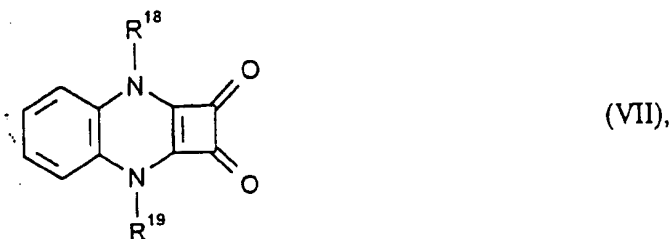
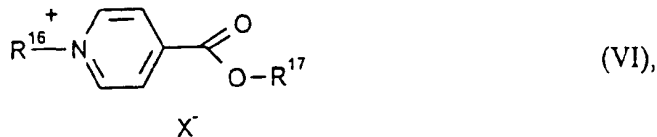
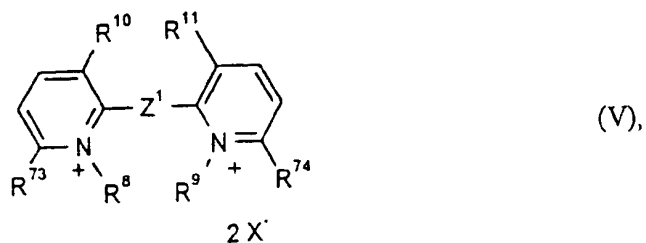
B für ein Brückenglied steht,

enthält.

- 10 6. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Substanz der Formel (Ia)-(Id) enthält, worin

OX₂ für einen Rest der Formeln





5

steht, wobei

R^2 bis R^5 , R^8 , R^9 , R^{16} bis R^{19} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten oder

10

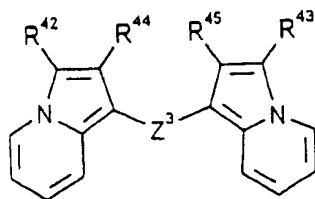
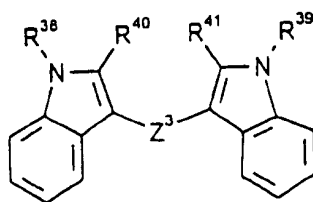
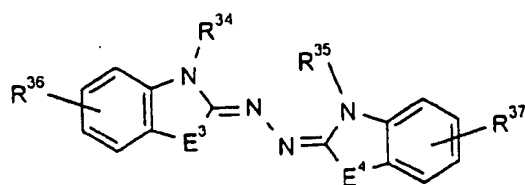
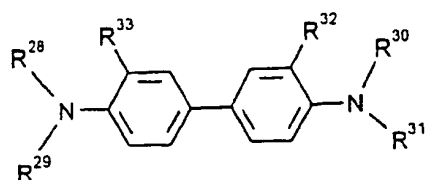
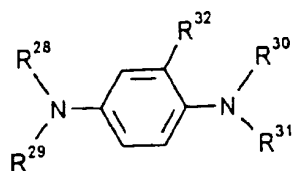
R^4 und R^5 oder R^8 und R^9 gemeinsam eine $-(CH_2)_2$ - oder $-(CH)_3$ -Brücke bilden,

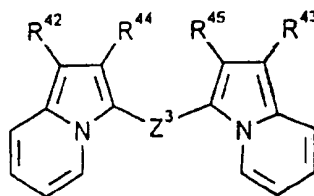
R^6 , R^7 und R^{22} bis R^{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder

- R^{22} und R^{23} und/oder R^{24} und R^{25} eine $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bilden,
- R^{10} und R^{11} ; R^{12} und R^{13} ; R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bedeuten,
- 5 R^{69} bis R^{74} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, oder
- R^{69} ; R^{12} und/oder R^{70} ; R^{13} eine $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bilden,
- R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander O, N-CN, $\text{C}(\text{CN})_2$ oder N- C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,
- 10 R^{26} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet,
- E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S, NR^1 oder $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bedeuten oder
- E^1 und E^2 gemeinsam eine $-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-$ Brücke bilden,
- 15 R^1 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet,
- Z^1 eine direkte Bindung, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-$, $-\text{CCl}=\text{CCl}-$, $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$, $-\text{CCl}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CCl}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}-$ bedeutet,
- Z^2 $-(\text{CH}_2)_r-$ oder $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ bedeutet,
- 20 r eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet und
- X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes Anion bedeutet,

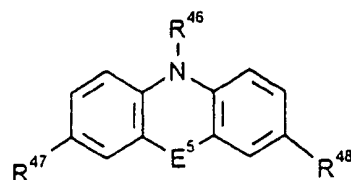
wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R^2 - R^{19} , R^{22} - R^{27} oder im Falle, daß E^1 oder E^2 für NR^1 steht über R^1 erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

RED₁ für einen der folgenden Reste

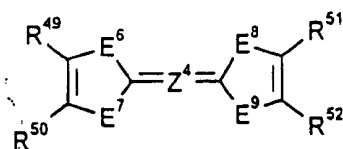




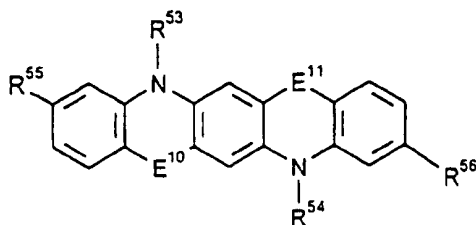
(XV),



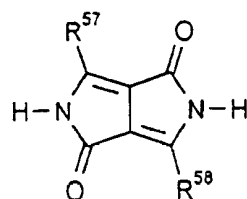
(XVI),



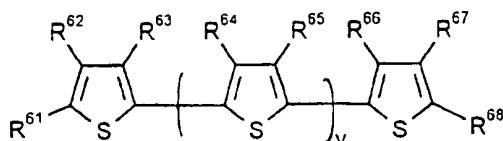
(XVII),



(XVIII),



(XIX),



(XX),

steht, worin

5 R^{28} bis R^{31} , R^{34} , R^{35} , R^{38} , R^{39} , R^{46} , R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, und R^{46} , R^{53} und R^{54} zusätzlich Wasserstoff bedeuten,

10 R^{32} , R^{33} , R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} , R^{42} bis R^{45} , R^{47} , R^{48} , R^{49} bis R^{52} und R^{55} bis R^{57} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und R^{57} und R^{58} zusätzlich einen gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R^{48} zusätzlich $NR^{75}R^{76}$ bedeutet,

R^{49} und R^{50} und/oder R^{51} und R^{52} eine $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ - oder $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden,

15 Z^3 eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N$ -Brücke bedeutet,

$=Z^4=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ -Brücke bedeutet,

E^3 bis E^5 , E^{10} und E^{11} unabhängig voneinander O, S, NR^{59} oder $C(CH_3)_2$ bedeuten und E^5 zusätzlich C = O oder SO_2 bedeutet, oder

20 E^3 und E^4 unabhängig voneinander $-CH=CH-$ bedeuten,

E^6 bis E^9 unabhängig voneinander S, Se oder NR^{59} bedeuten,

R^{59} , R^{75} und R^{76} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und R^{73} zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

25 R^{73} und R^{74} in der Bedeutung von $NR^{73}R^{74}$ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bedeuten, der weitere Heteroatome enthalten kann,

R^{61} bis R^{68} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Cyano, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, oder

5 R^{61} , R^{62} und R^{67} , R^{68} unabhängig voneinander gemeinsam eine $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ - oder $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden,

v eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 bedeutet,

wobei die Bindung zum Brückenglied B einen der Reste R^{28} - R^{58} , R^{61} , R^{62} , R^{67} , R^{68} oder im Falle, daß einer der Reste E^3 - E^{11} für NR^{59} steht über R^{59} erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen, und

10 B für ein Brückenglied der Formeln $-(CH_2)_n$ - oder $-[Y^1_s(CH_2)_m-Y^2]_o-(CH_2)_p-Y^3_q$ - steht, welche jeweils gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sind,

15 Y^1 bis Y^3 unabhängig voneinander für O, S, NR^{60} , COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen,

R^{60} C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_6 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten,

20 o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

7. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Substanz der Formel (Ia)-(Id) enthält,

worin

OX₂ für einen Rest der Formeln (II), (III), (IV) oder (V) steht,

wobei

5 R², R³, R⁴, R⁵, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₈-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl stehen,

10 R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴, R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder, falls Z¹ eine direkte Bindung bedeutet, jeweils paarweise gemeinsam für eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke stehen,

oder

15 R⁴, R⁵ und R⁸, R⁹ unabhängig voneinander jeweils paarweise gemeinsam für -(CH₂)₂- oder -(CH₃)₃-Brücke stehen, falls Z¹ eine direkte Bindung bedeutet,

R⁶⁹ bis R⁷⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

20 E¹ und E² gleich sind und für O, S, NR¹ oder C(CH₃)₂ stehen oder gemeinsam eine -N-(CH₂)₂-N-Brücke bilden,

R¹ für C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₄-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl steht,

Z¹ für eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH₃)=CH-, -C(CN)=CH-, -C≡C- oder -CH=N-N=CH- steht,

25 Z² für -(CH)_t- oder -CH₂-C₆H₄-CH₂- steht,

r für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht,

X⁻ für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht,

5 wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R²-R¹¹ oder im Falle, daß E¹ oder E² für NR¹ steht über R¹ erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

RED₁ für einen Rest der Formeln (X), (XI), (XII), (XIII), (XVI), (XVII), (XVIII) oder (XX) steht,

wobei

10 R²⁸ bis R³¹, R³⁴, R³⁵, R³⁸, R³⁹, R⁴⁶, R⁵³ und R⁵⁴ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₈-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten und

R⁴⁶, R⁵³ und R⁵⁴ zusätzlich Wasserstoff bedeuten,

15 R³², R³³, R³⁶, R³⁷, R⁴⁰, R⁴¹, R⁴⁷ bis R⁵², R⁵⁵ und R⁵⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten und

R⁵⁷ und R⁵⁸ zusätzlich 2- oder 4-Pyridyl bedeuten und

R⁴⁸ zusätzlich NR⁷⁵R⁷⁶ bedeutet,

Z³ eine direkte Bindung, eine -CH=CH- oder -N=N-Brücke bedeutet,

20 =Z⁴= eine direkte Doppelbindung, eine =CH-CH= oder =N-N=-Brücke bedeutet,

E³ bis E⁵, E¹⁰ und E¹¹ unabhängig voneinander O, S, NR⁵⁹ oder C(CH₃)₂ bedeuten, E³ und E⁴ aber die gleiche Bedeutung haben,

E⁶ bis E⁹ untereinander gleich sind und S, Se oder NR⁵⁹ bedeuten und

E⁵ zusätzlich C = O bedeutet,

E⁶ für NR⁵⁹ steht, wobei R⁵⁹ eine direkte Bindung zur Brücke B bedeutet und

5 E⁷ bis E⁹ die oben angegebene Bedeutung besitzen, aber untereinander nicht gleich sein müssen,

R⁵⁹, R⁷⁵ und R⁷⁶ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₈-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten, und R⁷³ zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

10 R⁷³ und R⁷⁴ in der Bedeutung von NR⁷³R⁷⁴ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten,

R⁶¹, R⁶² und R⁶⁷, R⁶⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl oder paarweise gemeinsam für eine -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen,

15 R⁶³ bis R⁶⁶ für Wasserstoff stehen und

v für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

20 wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R²⁸-R⁴¹, R⁴⁶-R⁵⁶, R⁶¹, R⁶², R⁶⁷, R⁶⁸ oder im Falle, daß einer der Reste E³-E¹¹ für NR⁵⁹ steht, über R⁵⁹ erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

25 B für ein Brückenglied der Formeln -(CH₂)_n-, -(CH₂)_m-O-(CH₂)_p-,
 -(CH₂)_m-NR⁶⁰-(CH₂)_p-, -(CH₂)_m-C₆H₄-(CH₂)_p-, -[O-(CH₂)_p]₀-O-,
 -[NR⁶⁰-(CH₂)_p]₀-NR⁶⁰-, -[C₆H₄-(CH₂)_p]₀-C₆H₄-,
 -(CH₂)_m-OCO-C₆H₄-COO-(CH₂)_p-,
 -(CH₂)_m-NHCO-C₆H₄-CONH-(CH₂)_p-,
 -(CH₂)_m-NHCONH-C₆H₄-NHCONH-(CH₂)_p-,
 -(CH₂)_m-OCO-(CH₂)_l-COO-(CH₂)_p-,
 -(CH₂)_m-NHCO-(CH₂)_l-CONH-(CH₂)_p-,

$-(CH_2)_m-NHCONH-(CH_2)_t-NHCONH-(CH_2)_p-$ steht,

R^{60} für Methyl, Ethyl, Benzyl oder Phenyl steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

m und p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen,

5 o für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht und

t für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht.

8. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Substanz der Formel (Ia)-(Id) enthält,

worin

10 OX_2 für einen Rest der Formeln (II), (IV) oder (V) steht,

wobei

R^2 , R^4 und R^8 für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

R^3 , R^5 und R^9 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder

15 R^3 , R^5 und R^9 im Falle der Formeln Ic und Id auch für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

R^6 und R^7 gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl stehen,

20 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder, falls Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, jeweils paarweise zusammen für eine $-CH=CH-$ Brücke stehen,

R^{69} bis R^{72} gleich sind und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten,

R^{73} und R^{74} Wasserstoff bedeuten,

E^1 und E^2 gleich sind und für O oder S stehen,

Z^1 für eine direkte Bindung oder $-CH=CH-$ steht,

5 X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht,

RED_1 für einen Rest der Formeln (X), (XII), (XIII), (XVI) oder (XVII) steht,

R^{28} , R^{34} , R^{38} , R^{46} und R^{49} für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

10 R^{29} bis R^{31} , R^{35} und R^{39} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder

R^{30} , R^{35} und R^{39} im Falle der Formeln Ib und Ic auch für eine direkte Bindung zum Brückenglied B stehen,

15 R^{32} , R^{47} und R^{48} für Wasserstoff stehen,

R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} und R^{50} bis R^{52} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl oder Phenyl stehen, oder

20 R^{51} im Falle der Formeln Ib und Id auch für eine direkte Bindung zum Brückenglied B steht,

Z^3 für eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N-$ Brücke steht,

$=Z^4=$ für eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ -Brücke steht,

E^3 bis E^5 unabhängig voneinander für O, S oder NR^{59} stehen, E^3 und E^4 aber die gleiche Bedeutung haben,

E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und für S, Se oder NR^{59} stehen,

5 R^{59} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl oder Phenyl steht, oder

R^{59} im Falle der Formel XVI in Formel Ib und Id auch für eine direkte Bindung zum Brückenglied B steht,

10 B für ein Brückenglied der Formeln $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NR^{60}-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_m-C_6H_4-(CH_2)_p-$,
 $-O-(CH_2)_p-O-$, $-NR^{60}-(CH_2)_p-NR^{60}-$,
 $-(CH_2)_m-OCO-C_6H_4-COO-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NHCO-C_6H_4-CONH-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NHCONH-C_6H_4-NHCONH-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-OCO-(CH_2)_t-COO-(CH_2)_p-$,
15 $-(CH_2)_m-NHCO-(CH_2)_t-CONH-(CH_2)_p-$,
 $-(CH_2)_m-NHCONH-(CH_2)_t-NHCONH-(CH_2)_p-$ steht,

R^{60} für Methyl steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

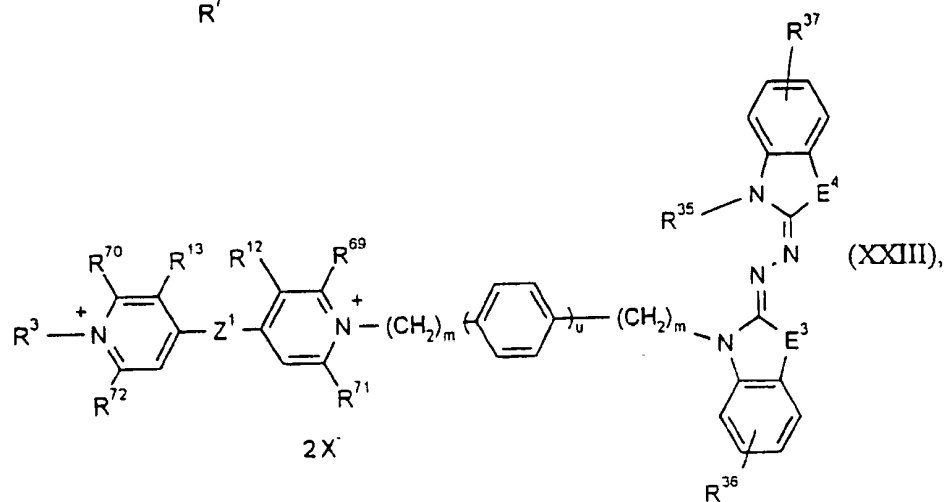
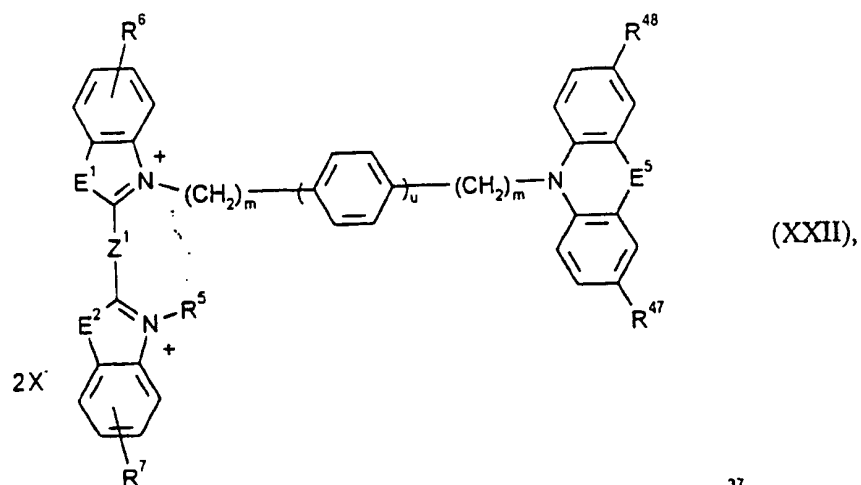
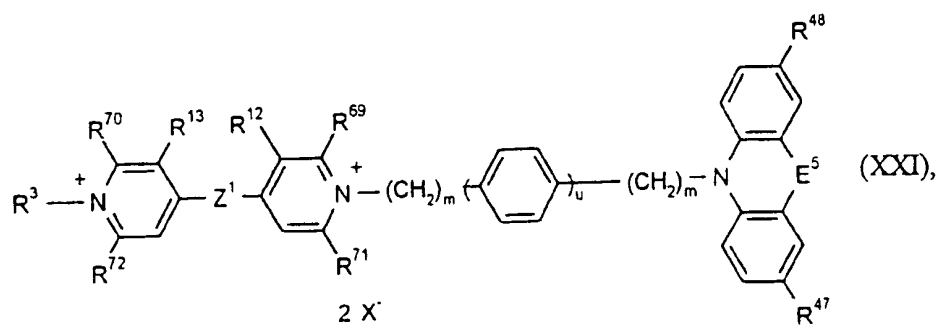
m und p gleich sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 2 stehen und

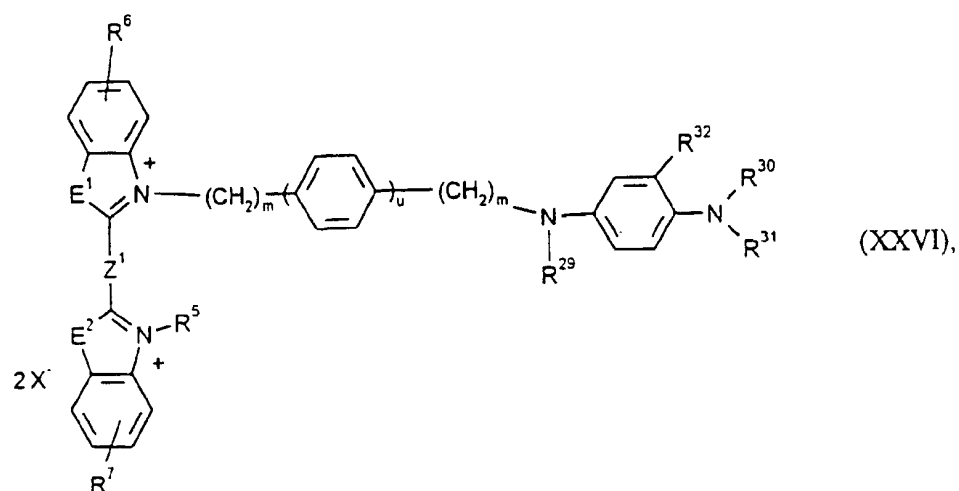
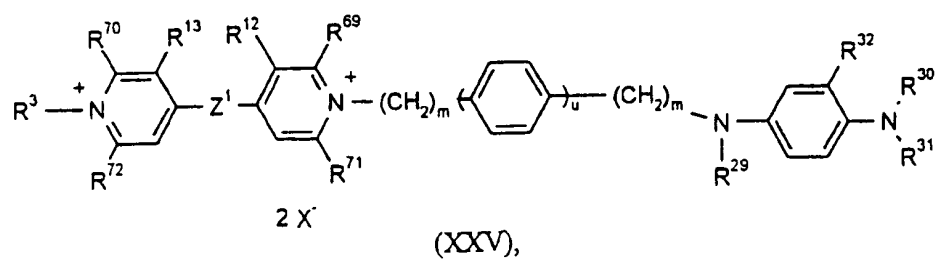
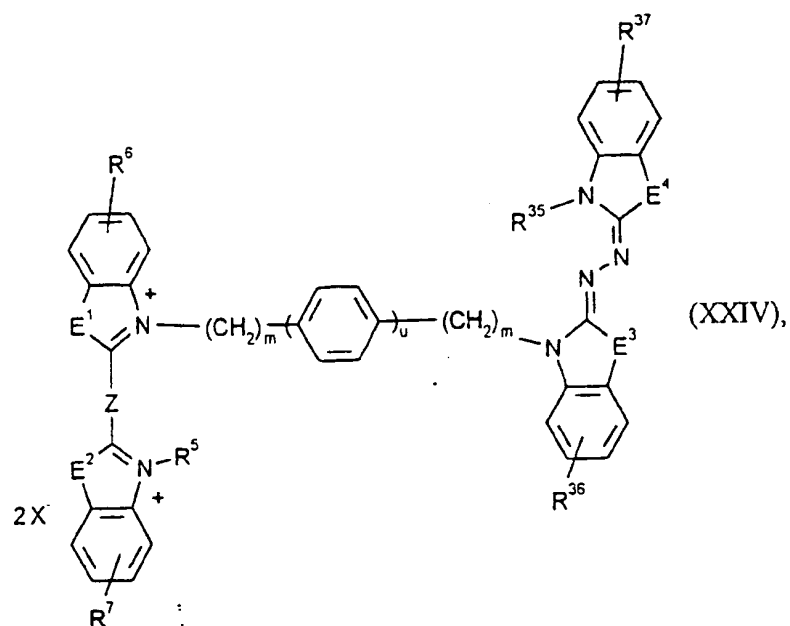
20 t für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht.

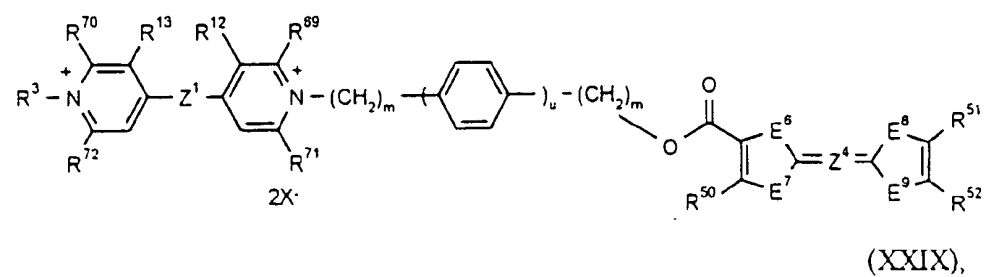
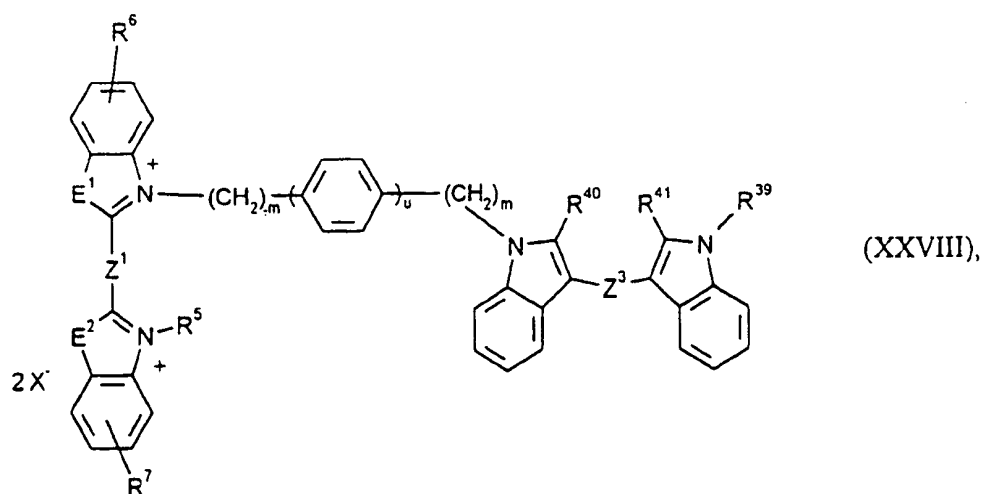
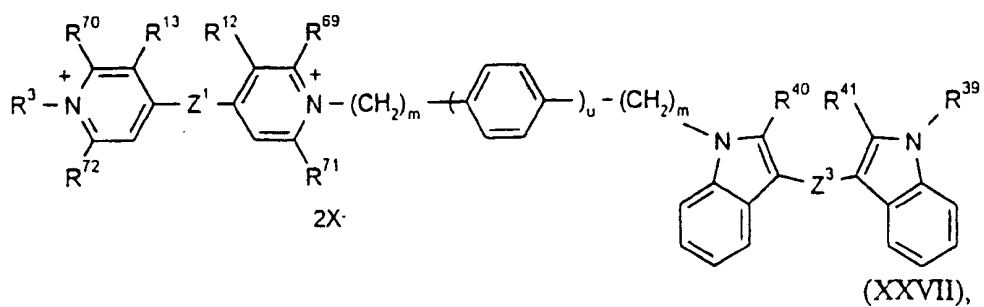
9. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrochrome Substanz der Formel (Ia)

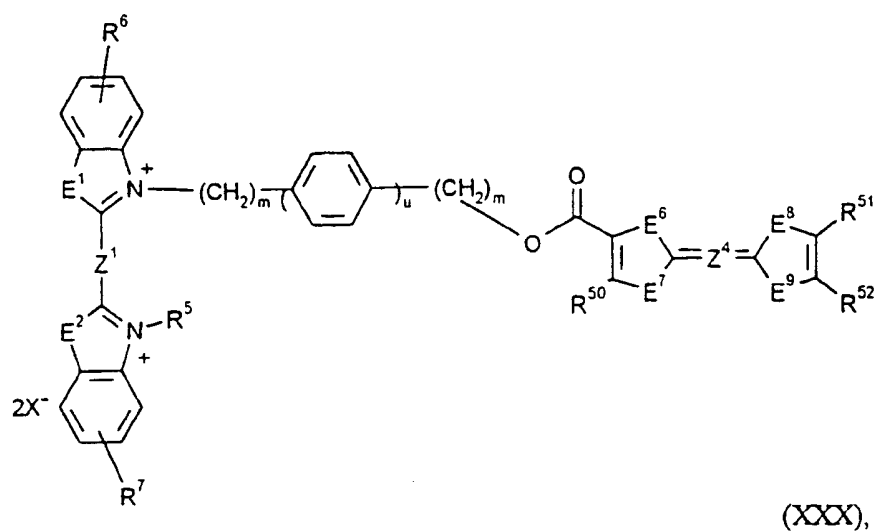


entsprechend einer der Formeln

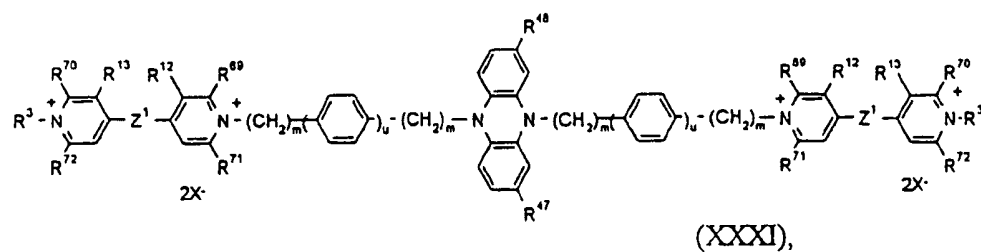




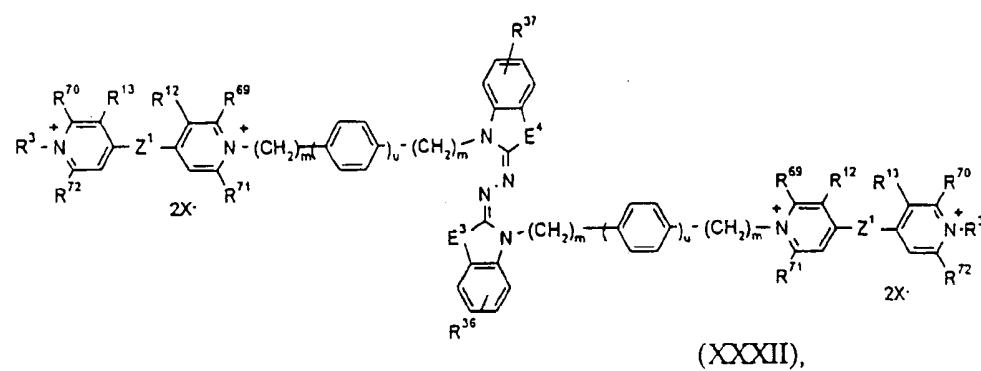


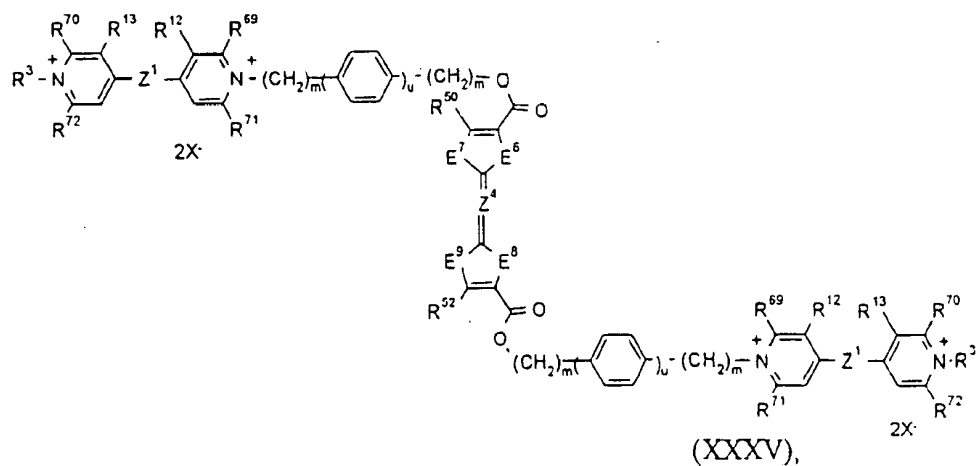
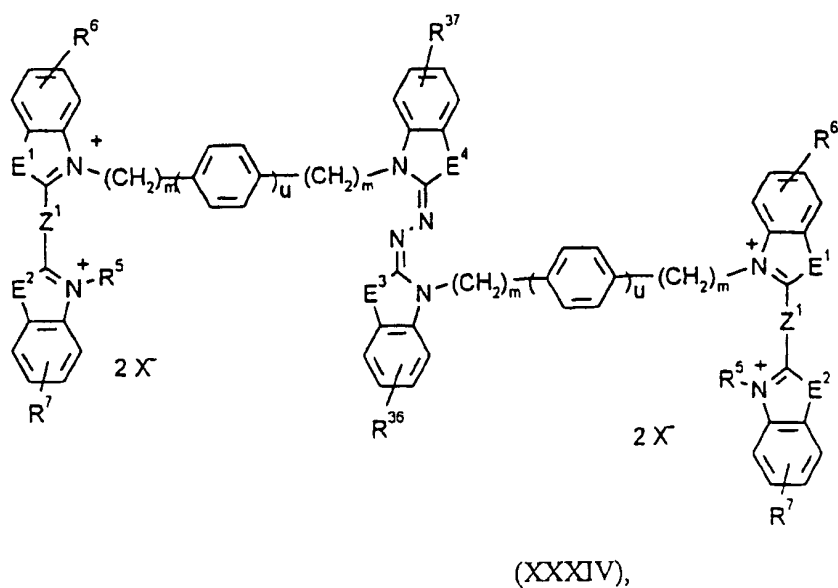
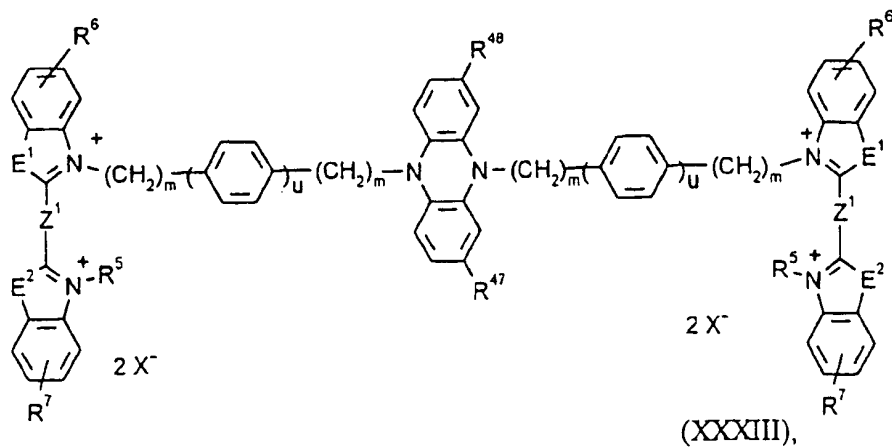


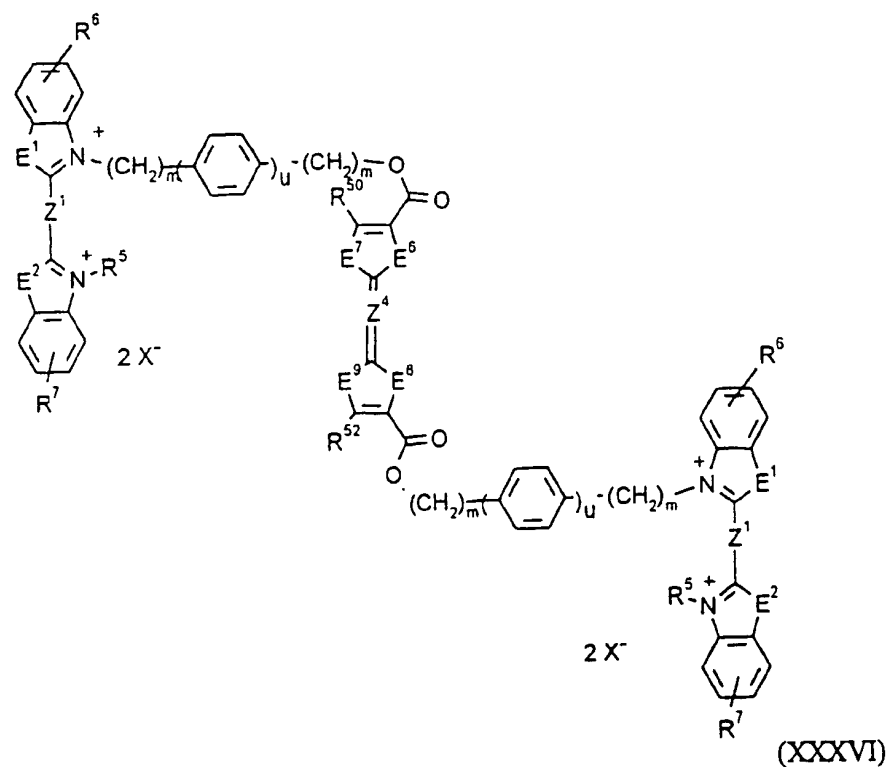
oder



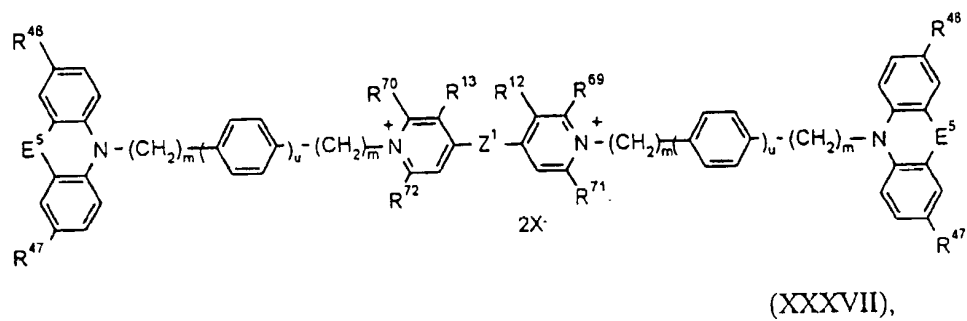
5

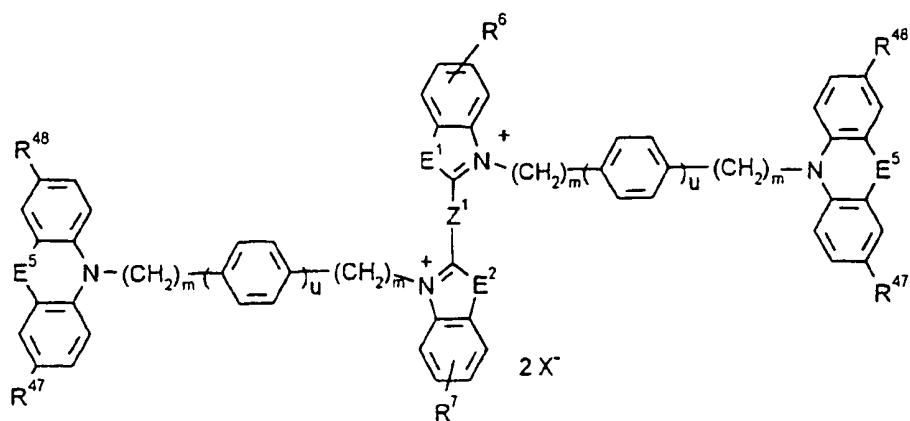




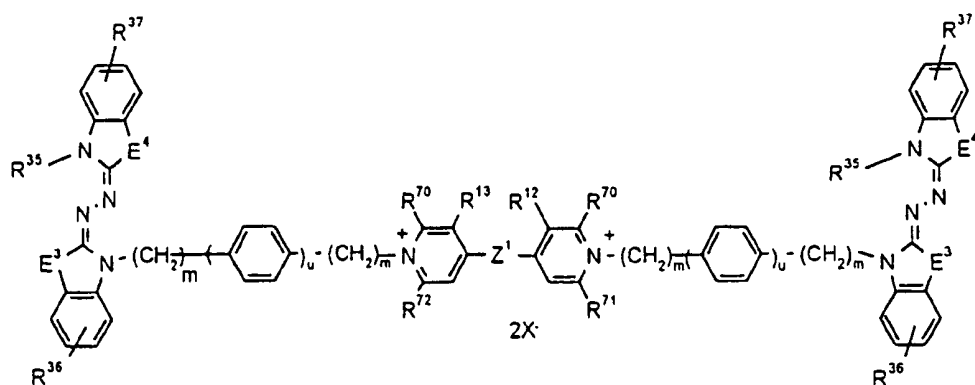


oder mindestens eine Substanz der Formel (Ic) entsprechend einer der Formeln

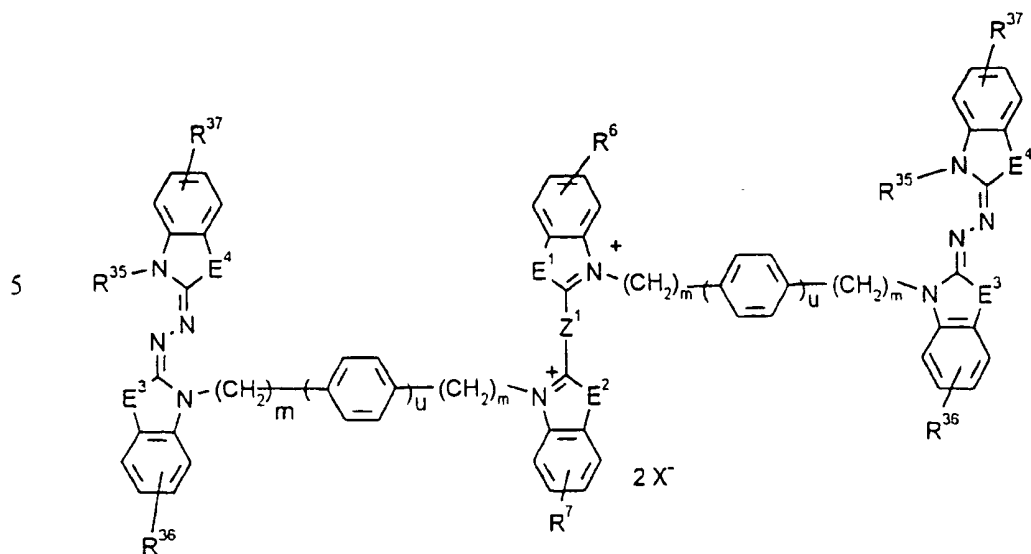




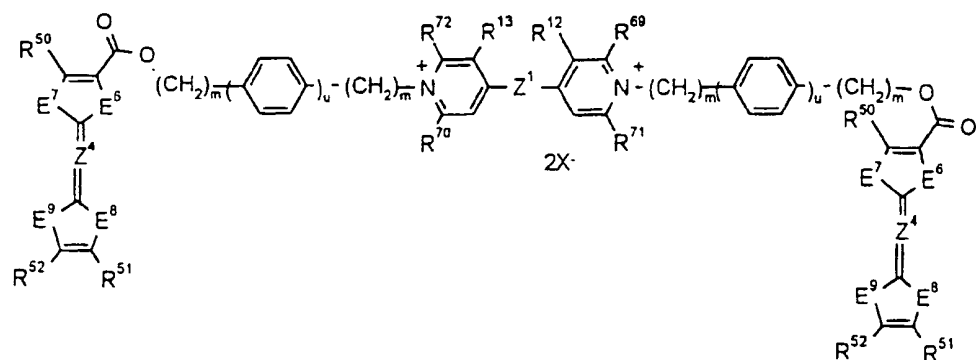
(XXXVIII),



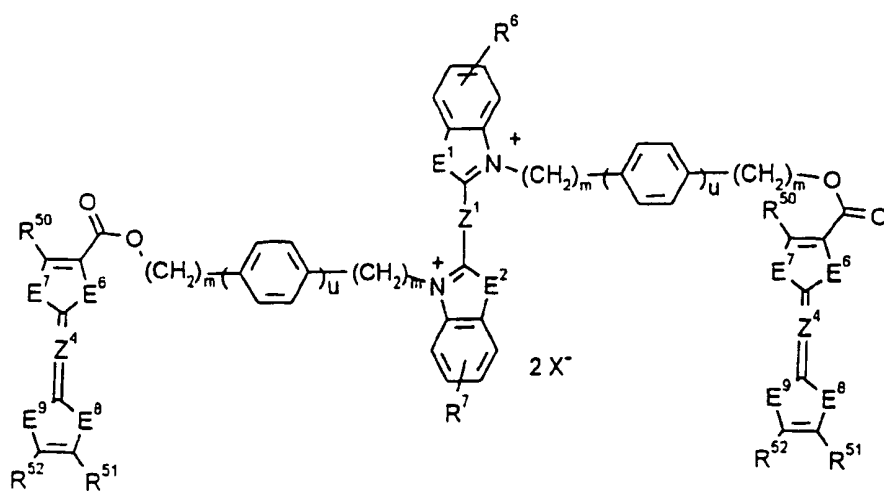
(XXXIX),



(XL),



(XLI),



(XLII)

5

enthält, worin

R^3 , R^5 , R^{35} und R^{39} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen,

R^6 , R^7 und R^{36} , R^{37} paarweise gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl stehen,

10

R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder, wenn Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, gemeinsam für eine $CH=CH$ -Brücke stehen,

R^{69} bis R^{72} gleich sind und für Wasserstoff oder Methyl stehen,

E^1 und E^2 gleich sind und für O oder S stehen,

Z^1 für eine direkte Bindung oder $-\text{CH}=\text{CH}$ steht,

R^{32} , R^{47} und R^{48} für Wasserstoff stehen,

E^3 bis E^5 unabhängig voneinander für O, S oder NR^{59} stehen, wobei E^3 und E^4 aber gleich sind,

5 R^{29} bis R^{31} und R^{59} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen, wobei R^{29} bis R^{31} vorzugsweise gleich sind,

R^{40} und R^{41} gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl stehen,

10 Z^3 für eine direkte Bindung, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$ steht,

R^{50} bis R^{52} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl stehen, vorzugsweise jedoch gleich sind,

E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und für S, Se oder NR^{59} stehen,

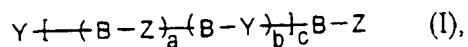
15 Z^4 für eine direkte Doppelbindung, eine $=\text{CH}-\text{CH}=$ oder $=\text{N}-\text{N}=-$ Brücke steht,

m für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

u für 0 oder 1 steht und

X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht.

20 10. Elektrochrome Substanz entsprechend der Formel



worin

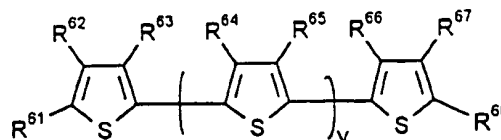
Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX_2 oder RED_1 stehen, wobei aber mindestens ein Y für OX_2 und mindestens ein Z für RED_1 steht,

wobei

5 OX_2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

RED_1 für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht, wobei der Rest der Formel (XX)

10



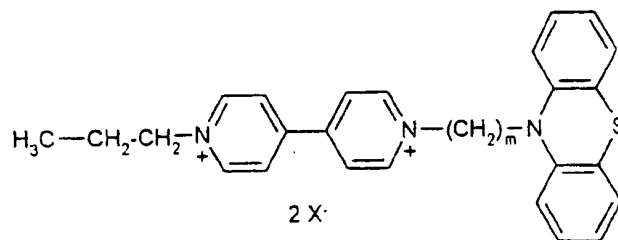
wobei R^{61} - R^{68} und v die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben, ausgenommen ist,

B für ein Brückenglied steht,

c für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht, und

15 a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 0 bis 3 stehen,

mit Ausnahme von Verbindungen der Formel

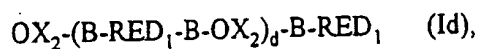
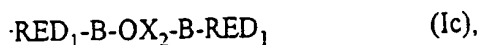
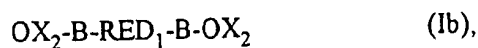


worin

m für eine ganze Zahl von 2 bis 16 steht, und

X⁻ die oben angegebene Bedeutung hat.

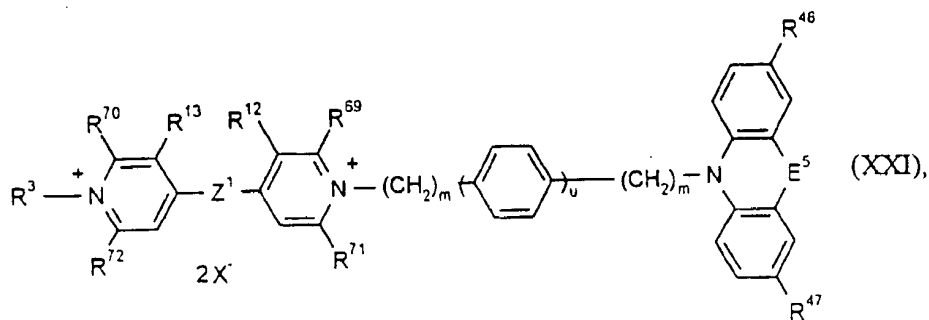
11. Elektrochrome Substanzen gemäß Anspruch 10 entsprechend einer der Formeln

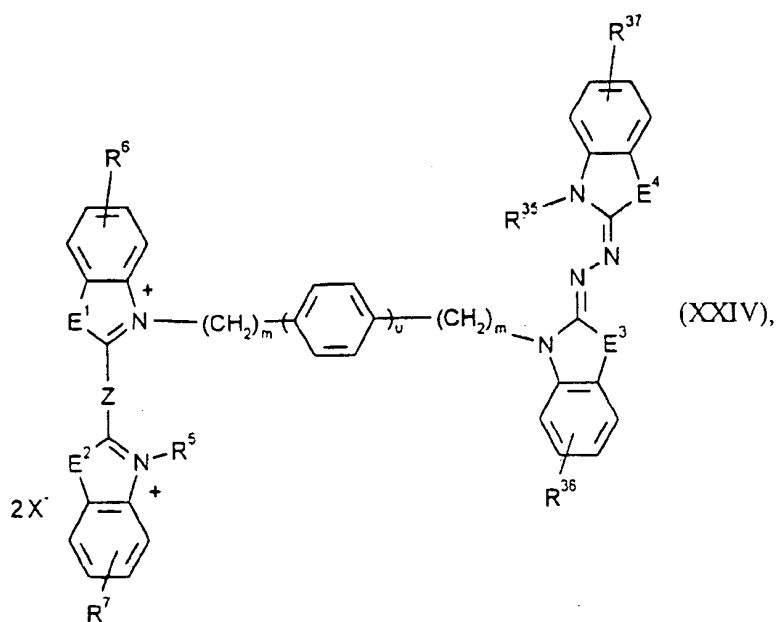
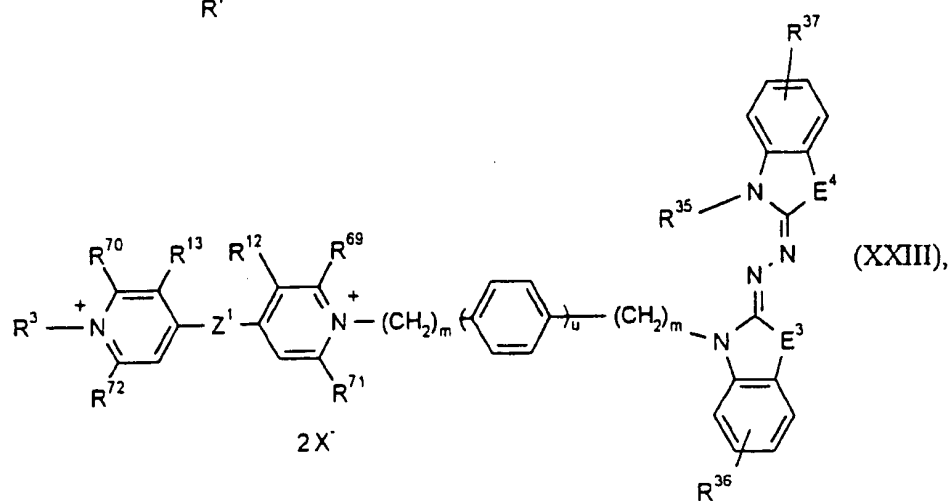
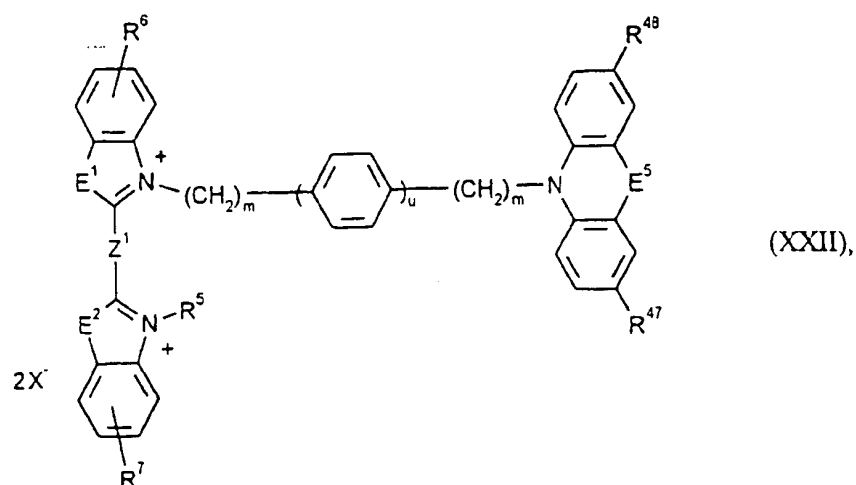


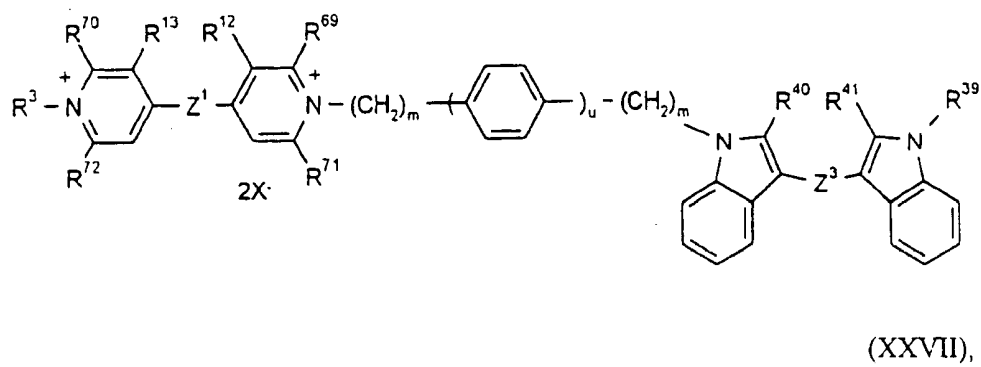
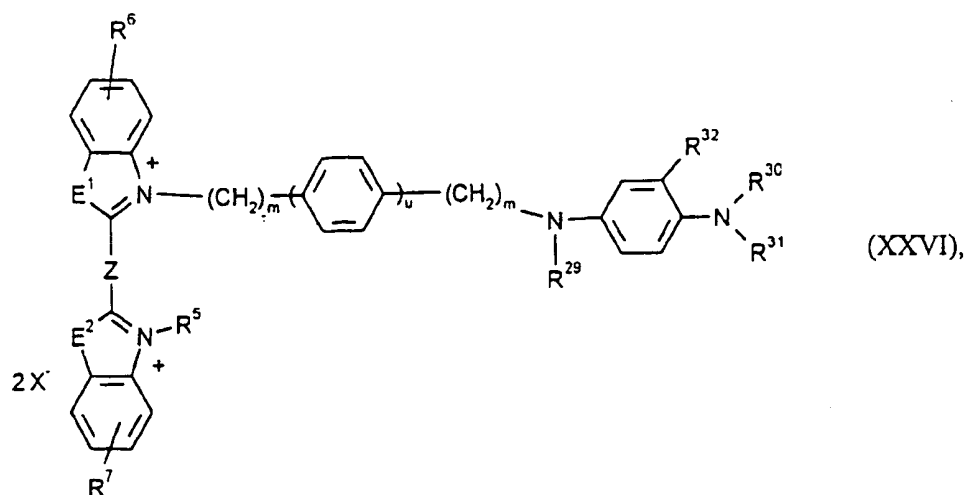
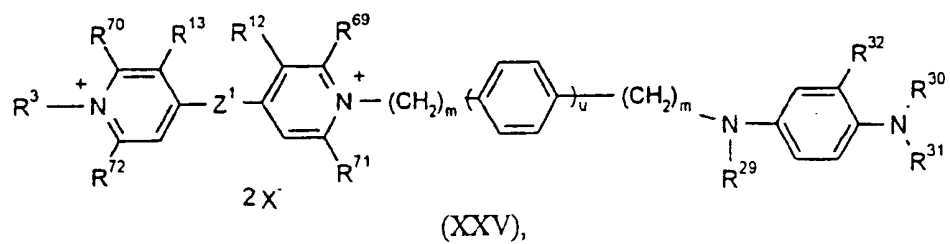
- 10 worin OX₂, RED₁ und B die in Anspruch 10 angegebenen Bedeutungen haben und

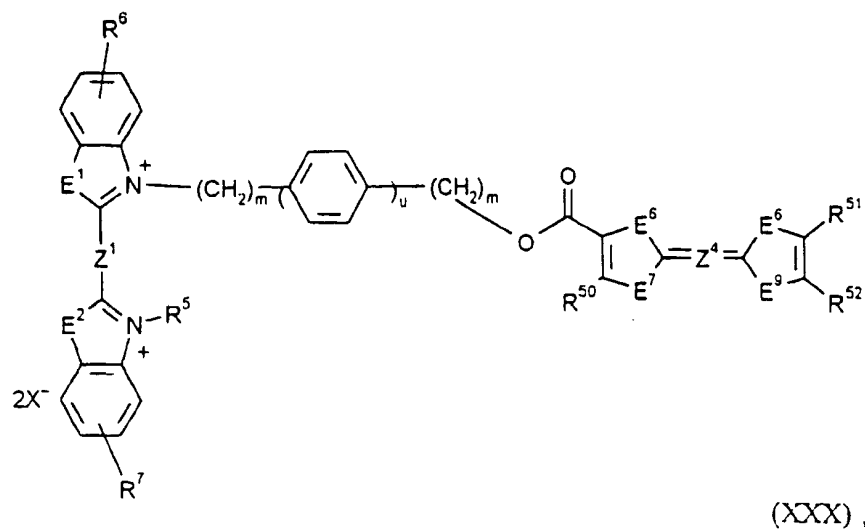
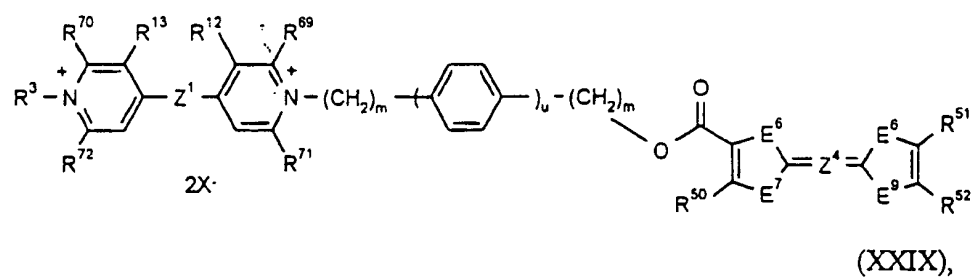
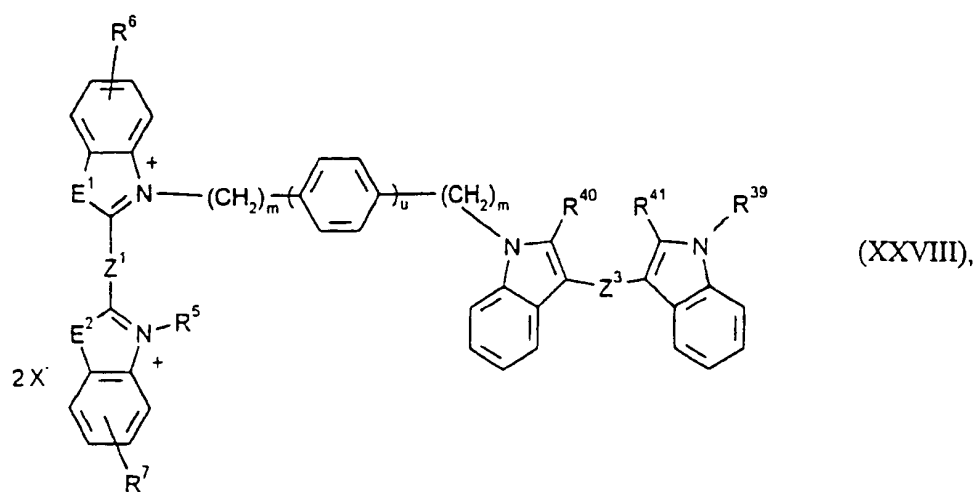
d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

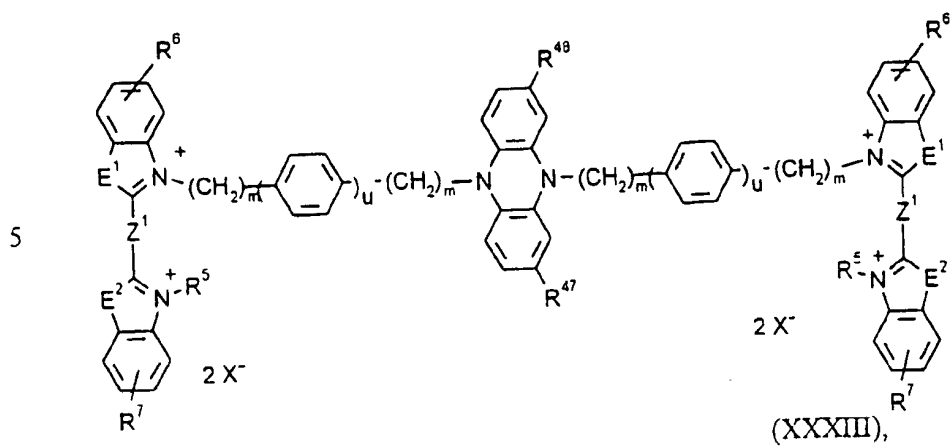
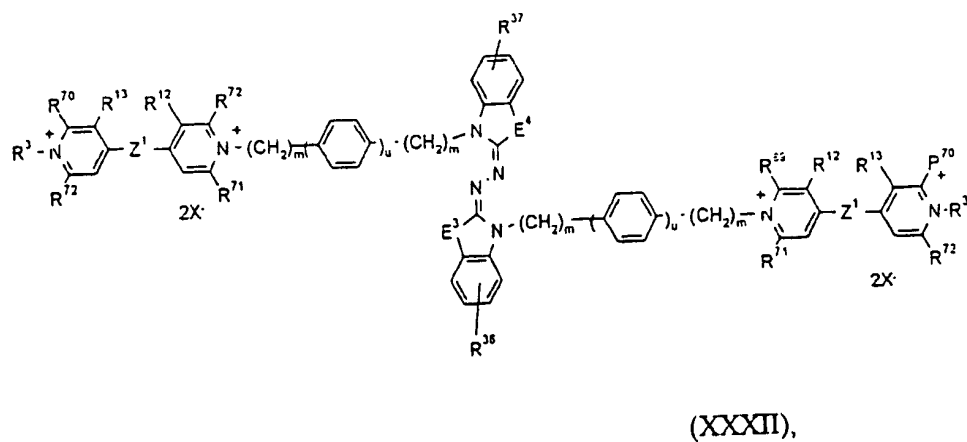
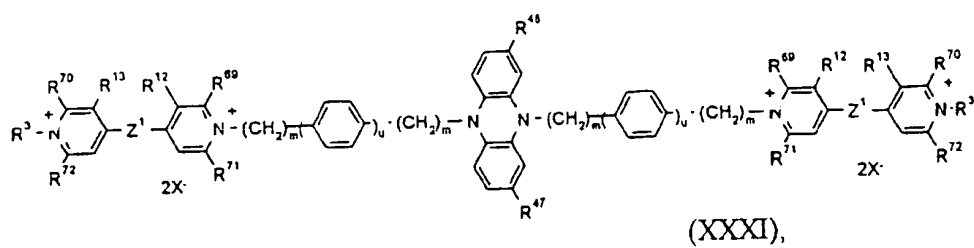
12. Elektrochrome Substanzen gemäß Ansprüchen 10 und 11 der Formeln

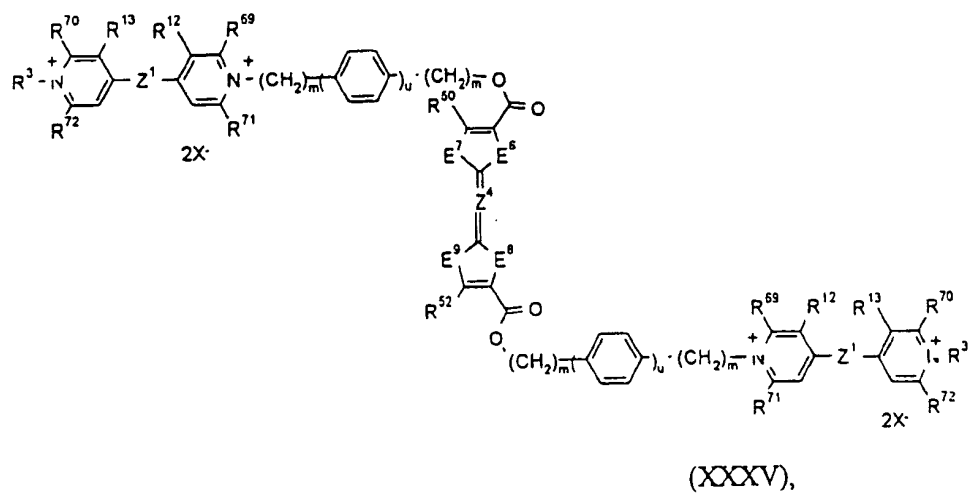
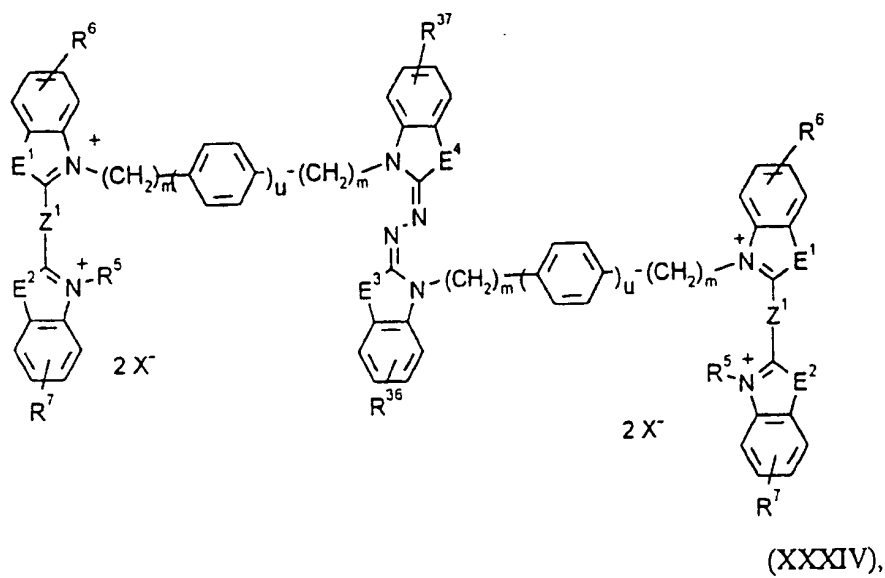


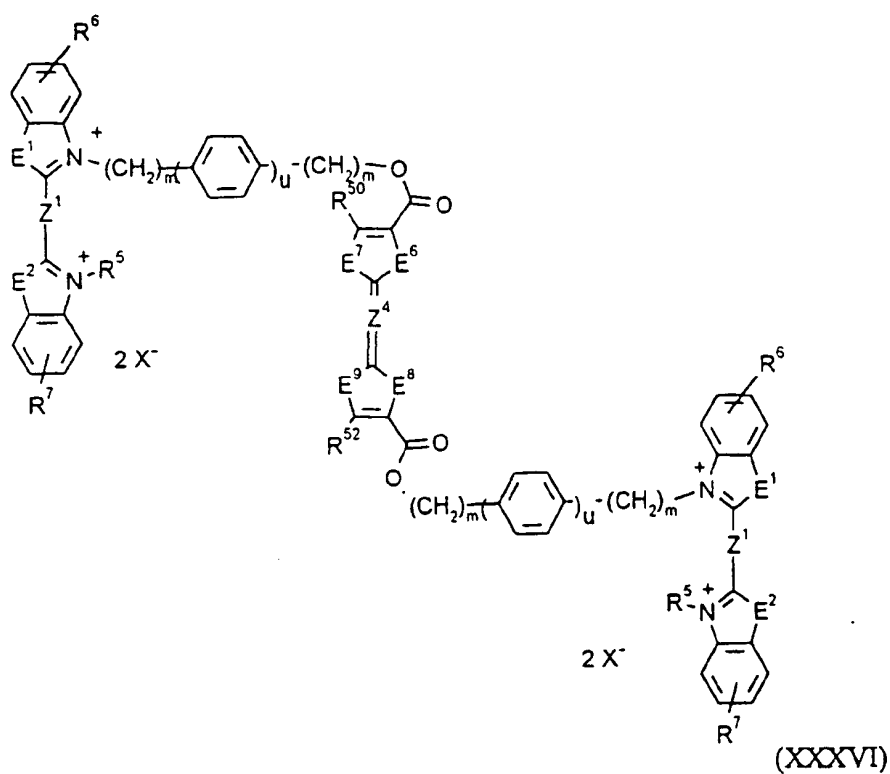




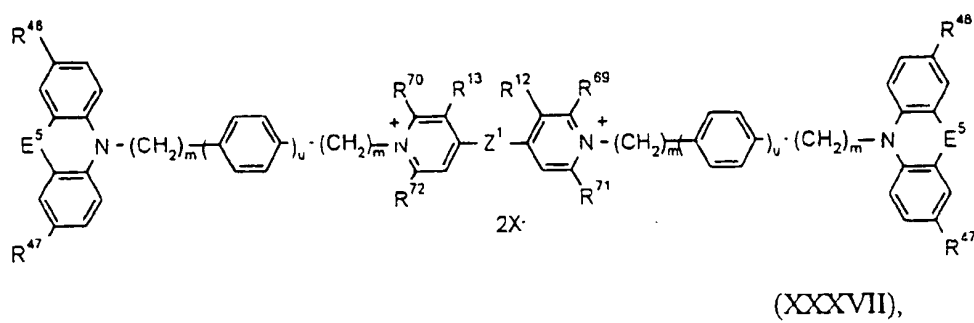


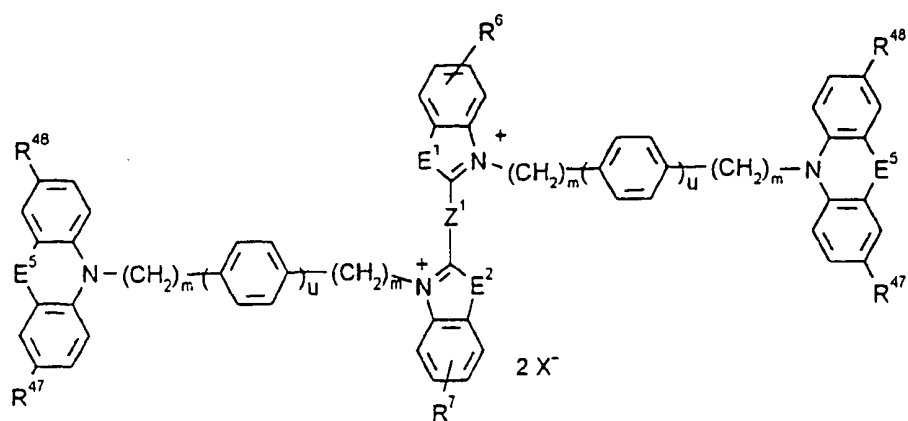




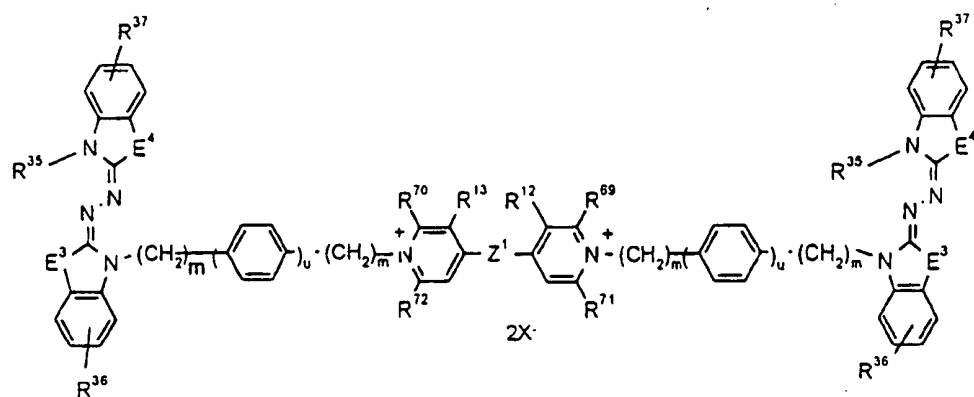


oder mindestens eine Substanz der Formel (Ic) entsprechend einer der Formeln

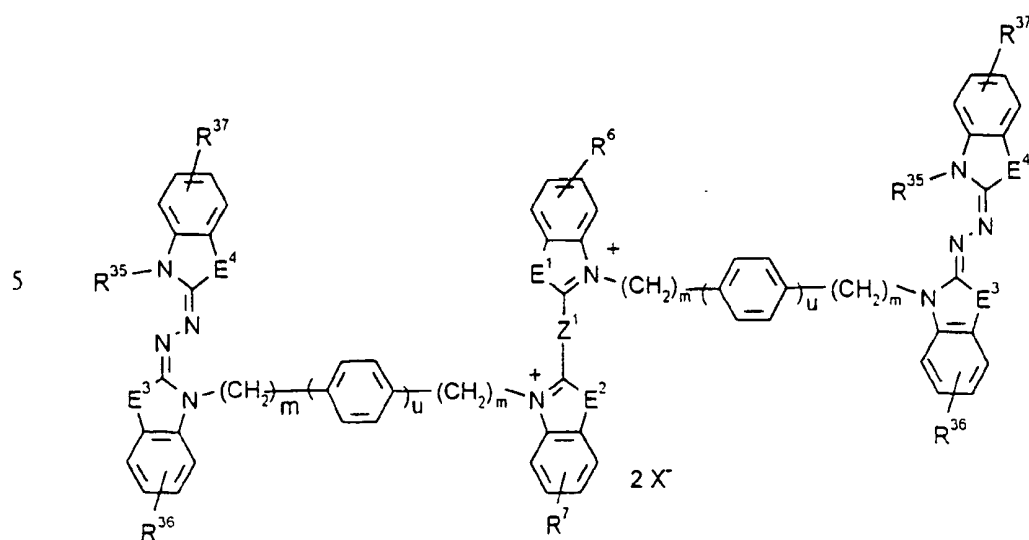




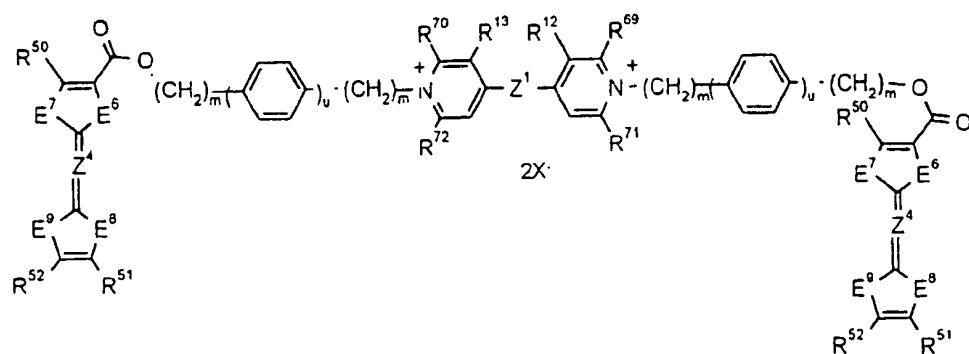
(XXXVIII),



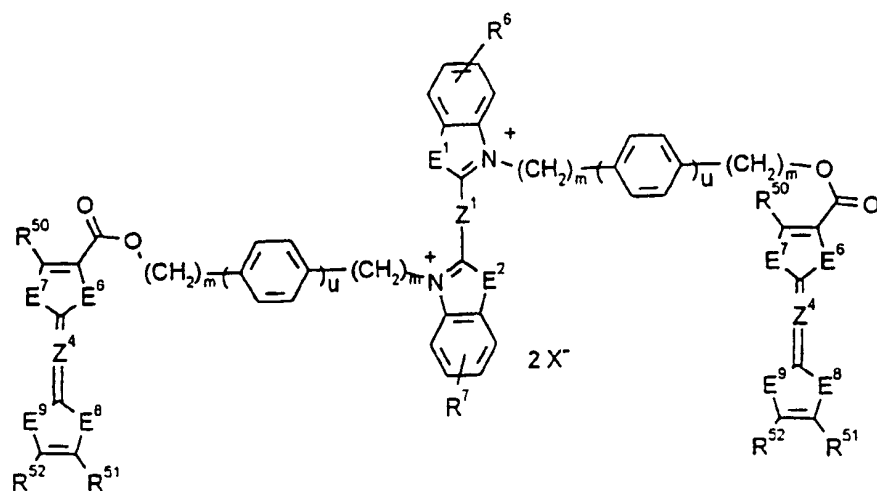
(XXXIX),



(XL),



(XLI),



(XLII)

5

enthält, worin

R^3 , R^5 , R^{35} und R^{39} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen,

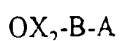
R^6 , R^7 und R^{36} , R^{37} paarweise gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl stehen,

10

R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder, wenn Z^1 eine direkte Bindung bedeutet, gemeinsam für eine $CH=CH$ -Brücke stehen,

R^{69} bis R^{72} gleich sind und für Wasserstoff oder Methyl stehen

- E^1 und R^2 gleich sind und für O oder S stehen,
- Z^1 für eine direkte Bindung oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ steht,
- R^{32} , R^{47} und R^{48} für Wasserstoff stehen,
- E^3 bis E^5 unabhängig voneinander für O, S oder NR^{59} stehen, wobei E^3 und E^4 aber gleich sind,
- R^{29} bis R^{31} und R^{59} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl stehen, wobei R^{29} bis R^{31} vorzugsweise gleich sind,
- R^{40} und R^{41} gleich sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl stehen,
- Z^3 für eine direkte Bindung, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$ steht,
- R^{50} bis R^{52} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl stehen, vorzugsweise jedoch gleich sind,
- E^6 bis E^9 untereinander gleich sind und für S, Se oder NR^{59} stehen,
- Z^4 für eine direkte Doppelbindung, eine $=\text{CH}-\text{CH}=$ oder $=\text{N}-\text{N}=-$ Brücke steht,
- m für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,
- u für 0 oder 1 steht und
- X^- für ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion steht.
13. Verfahren zur Herstellung elektrochromer Substanzen gemäß Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel



(XLIII)

mit Verbindungen der Formel



oder daß Verbindungen der Formel



5 mit Verbindungen der Formel



wobei

A eine Abgangsgruppe wie Chlor, Brom, Iod, OSO_2 -Alkyl, OSO_2 -Perfluoralkyl oder OSO_2 -Aryl bedeutet

10 und OX_2 , RED_1 und B die in Anspruch 10 angegebene Bedeutung besitzen,

umgesetzt werden.

14. Elektrochrome Flüssigkeit enthaltend ein elektrochromes System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens ein inertes
15 Lösungsmittel.

15. Elektrochrome Vorrichtung enthaltend eine elektrochrome Flüssigkeit gemäß Anspruch 14.

16. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zelle wie z.B. eine Solarzelle, als Fensterscheibe, Spiegel,
20 Sonnendach oder Display ausgebildet ist.

17. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus zwei einander zugewandten lichtdurchlässigen Glas- oder Kunststoffscheiben besteht, von denen gegebenenfalls eine verspiegelt ist und deren einander zugewandten Seiten elektrisch leitfähig beschichtet sind zwischen denen die elektrochrome Flüssigkeit enthalten ist.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 97/00498A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K9/02 G02F1/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09K G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 240 226 A (GENTEX) 7 October 1987 see the whole document ---	1,6
A	EP 0 613 039 A (DONNELLY) 31 August 1994 see the whole document ---	1,6
A	GB 2 021 277 A (A.VLADIMIROVICH & AL) 28 November 1979 see the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 1997

Date of mailing of the international search report

26.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 PatentAan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Application No

PCT/EP 97/00498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 240226 A	07-10-87	US 4902108 A	20-02-90
		AU 652727 B	08-09-94
		AU 6804290 A	28-02-91
		AU 601411 B	13-09-90
		AU 7068787 A	15-10-87
		AU 8034394 A	23-02-95
		DE 3751942 D	12-12-96
		DE 3751942 T	03-04-97
		EP 0725305 A	07-08-96
		JP 62294225 A	21-12-87
		US 5290930 A	01-03-94
		US 5282077 A	25-01-94
		US 5481395 A	02-01-96
		US 5128799 A	07-07-92
EP 613039 A	31-08-94	US 5140455 A	18-08-92
		DE 69016181 D	02-03-95
		EP 0430684 A	05-06-91
		EP 0430686 A	05-06-91
		JP 3177822 A	01-08-91
		US 5472643 A	05-12-95
		US 5567360 A	22-10-96
		US 5340503 A	23-08-94
GB 2021277 A	28-11-79	CH 633935 A,B	14-01-83
		DE 2854812 A	13-12-79
		FR 2426274 A	14-12-79
		JP 54155065 A	06-12-79
		US 4272163 A	09-06-81

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00498

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K9/02 G02F1/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09K G02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 240 226 A (GENTEX) 7. Oktober 1987 siehe das ganze Dokument ---	1,6
A	EP 0 613 039 A (DONNELLY) 31. August 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,6
A	GB 2 021 277 A (A. VLADIMIROVICH & AL) 28. November 1979 siehe das ganze Dokument -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Drouot, M-C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. lationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 240226 A	07-10-87	US 4902108 A	20-02-90
		AU 652727 B	08-09-94
		AU 6804290 A	28-02-91
		AU 601411 B	13-09-90
		AU 7068787 A	15-10-87
		AU 8034394 A	23-02-95
		DE 3751942 D	12-12-96
		DE 3751942 T	03-04-97
		EP 0725305 A	07-08-96
		JP 62294225 A	21-12-87
		US 5290930 A	01-03-94
		US 5282077 A	25-01-94
		US 5481395 A	02-01-96
		US 5128799 A	07-07-92
EP 613039 A	31-08-94	US 5140455 A	18-08-92
		DE 69016181 D	02-03-95
		EP 0430684 A	05-06-91
		EP 0430686 A	05-06-91
		JP 3177822 A	01-08-91
		US 5472643 A	05-12-95
		US 5567360 A	22-10-96
		US 5340503 A	23-08-94
GB 2021277 A	28-11-79	CH 633935 A,B	14-01-83
		DE 2854812 A	13-12-79
		FR 2426274 A	14-12-79
		JP 54155065 A	06-12-79
		US 4272163 A	09-06-81